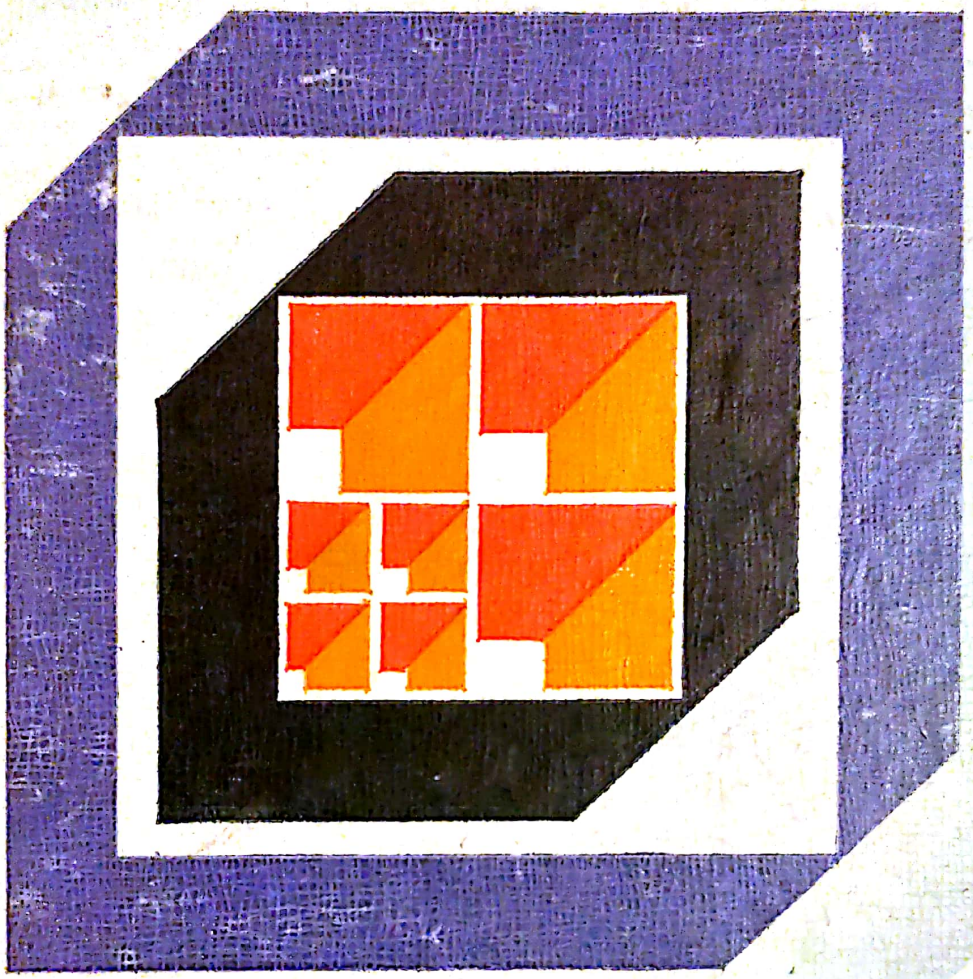


Cornelia Vasile
Elena-Maria Călugăru
A. Stoleriu
Mihaela Şabliovschi
Elena Mihai

Comportarea termică a polimerilor

Scanned with OKEN Scanner

Cornelia Vasile • Elena-Maria Călugăru
A. Stoleriu • Mihaela Şabliovschi • Elena Mihai

COMPORTAREA TERMICĂ A POLIMERILOR

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
BUCUREŞTI, 1980

Scanned with OKEN Scanner

THE THERMAL BEHAVIOUR OF POLYMERS

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

R 79717, Bucureşti, Calea Victoriei nr. 125

Scanned with OKEN Scanner

Dezvoltarea impetuoasă a materialelor plastice, diversificarea necontenită a aplicațiilor acestora au impus o cunoaștere mult mai aprofundată a polimerilor, astfel că la nivelul pretențiilor actuale nu mai poate fi considerată mulțumitoare simpla specificare a masei molare (respectiv numai a viscozității) și eventual a polidispersiei.

Lucrarea se încadrează în orientările prioritare ale cercetării în chimie formulate la Congresul al XII-lea al P.C.R. pentru domeniul polimerilor și fibrelor sintetice. Ea oferă posibilitatea de caracterizare, prin aplicarea metodelor termice, a polimerilor termostabili, elastomerilor, termoplasticelor, a firelor și fibrelor sintetice cu largă utilizare în industrie prin cunoașterea mecanismelor reacției de degradare sub acțiunea temperaturii, a structurii, suprastructurii și morfologiei produșilor macromoleculari.

Multilateralitatea, precum și simplitatea relativă a aparaturii și interpretării rezultatelor explică dezvoltarea și răspîndirea deosebită a metodelor de analiză termică. Totodată, aplicarea lor a contribuit la o înțelegere mai profundă a stării macromoleculare, a structurii și suprastructurii polimerilor.

Lucrarea își propune să expună stadiul actual al cunoștințelor din acest domeniu, autorii bazîndu-se totodată și pe o bogată experiență proprie, acumulată în cercetările efectuate de-a lungul ultimilor ani. Această experiență se reflectă desigur în expunere, astfel că sînt explicabile unele preferințe și accentuări, cît și faptul că nu toate aspectele problemei au fost analizate în mod egal.

Avînd în vedere volumul imens de material bibliografic apărut mai ales în ultima perioadă, țelul propus pare deosebit de dificil. Este clar că un asemenea material vast nu a putut fi

Scanned with OKEN Scanner

redat fără omisiuni, astfel că autorii vor fi recunoscători şi vor primi cu interes orice sugestie care poate contribui la îmbunătăţirea lucrării.

Cartea se adresează deopotrivă chimiştilor şi inginerilor chimişti a căror activitate este consacrată cercetării, producţiei sau prelucrării materialelor plastice.

În încheiere, autorii doresc să-şi exprime mulţumirile lor profunde academicianului prof. dr. doc. Cr. Simionescu pentru interesul şi sprijinul acordat la elaborarea acestei lucrări.

AUTORII

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

		Nomenclatura polimerilor conform IUPAC și prescurtările uzuale	11
CAPITOLUL I.		**Comportarea termică generală a polimerilor** *(Cornelia Vasile și Elena-Maria Călugăru)*	15
	I.1.	Considerații morfologice	15
	I.1.1.	Introducere	15
	I.1.2.	Morfologia stării amorfe	15
	I.1.3.	Morfologia topiturilor polimere	16
	I.1.4.	Morfologia cristalelor unice polimere	17
	I.1.5.	Morfologia polimerilor amorfo-cristalini	20
	I.1.6.	Orientarea	23
	I.2.	Fenomene de tranziție și relaxare în polimeri	23
	I.2.1.	Generalități	23
	I.2.2.	Fenomene de tranziție de ordinul II	24
	I.2.3.	Fenomene de tranziție de ordinul I	27
	I.3.	Aspecte teoretice ale principalelor tranziții ale polimerilor	28
	I.3.1.	Teorii ale tranziției sticloase	28
	I.3.2.	Cristalizarea polimerilor	34
	I.3.3.	Aspecte teoretice ale topirii polimerilor	40
	I.4.	Modificările chimice ale polimerilor sub acțiunea factorului termic	42
	I.4.1.	Stabilitatea termică	42
	I.4.2.	Termorezistența	43
	I.4.3.	Temperatura de lucru sau de exploatare	44
		Bibliografie	44
CAPITOLUL II.		**Metode de analiză termică. Nomenclatură și definiții** *(Cornelia Vasile)*	51
		Bibliografie	58
CAPITOLUL III.		**Calorimetria și capacitățile calorice ale polimerilor** *(A. Stoleriu)*	59
	III.1.	Introducere	59
	III.2.	Căldura specifică; definiții și funcții termodinamice	59
	III.3.	Considerații teoretice asupra căldurii specifice a polimerilor	62
	III.4.	Tehnica experimentală	76
		Bibliografie	82

CAPITOLUL IV. **Metode de analiză termică utilizate în studiul polimerilor** *(Cornelia Vasile)* 87

IV.1. Analiza termică diferențială și calorimetria diferențială 87
IV.1.1. Scurt istoric 87
IV.1.2. Aparatură 87
IV.1.3. Aspecte teoretice ale DTA 97
IV.2. Termogravimetria 107
IV.2.1. Scurt istoric și aparatură 107
IV.2.2. Termobalanța 107
IV.2.3. Termogravimetria derivată, diferențială, fracțională și cvasi-izotermală 113
IV.3. Tehnici bazate pe măsurarea cantitativă și calitativă a produșilor volatili degajați 114
IV.3.1. Detectarea produșilor volatili degajați în cursul încălzirii . . . 114
IV.3.2. Analiza produșilor volatili degajați în cursul încălzirii 116
IV.4. Tehnici cuplate, simultane utilizate în studiul comportării termice a polimerilor 118
IV.5. Factori care afectează rezultatele obținute cu ajutorul metodelor termice de studiu 121
IV.5.1. Factori instrumentali 121
IV.5.2. Caracteristicile probei 124
IV.6. Erori posibile în termogravimetrie 126
IV.7. Standardizarea în prezentarea rezultatelor analizelor termice . . 127
Bibliografie 128

CAPITOLUL V. **Aplicații ale metodelor termic-dinamice la studiul polimerilor** *(Cornelia Vasile)* 139

V.1. Aplicații ale DTA și CD în studiul polimerilor 139
V.1.1. Analiza calitativă și cantitativă a polimerilor, copolimerilor și materialelor polimere prin DTA și CD 141
V.1.2. Studiul domeniilor de temperatură corespunzătoare tranzițiilor fizice și reacțiilor chimice 144
V.1.3. Studiul solubilității polimerilor prin DTA și CD 166
V.1.4. Aplicații ale calculatoarelor în DTA și CD 167
V.2. Aplicații ale termogravimetriei 167
V.2.1. Determinarea stabilității termice relative 167
V.2.2. Determinarea conținutului de umiditate sau a altor ingrediente 171
V.2.3. Analiza cantitativă a diferitelor sisteme de copolimeri și amestecuri de polimeri 171
V.2.4. Studiul reactivității polimerilor 172
V.2.5. Utilizarea calculatoarelor în termogravimetrie 172
V.3. Aplicații ale metodelor EGD și EGA în studiul descompunerii termice a polimerilor 172
V.4. Aplicații ale tehnicilor cuplate (simultane sau combinate) în studiul polimerilor 174
Bibliografie 185

CAPITOLUL VI. **Alte metode termice de analiză** *(Elena Mihai și Cornelia Vasile)* 203

VI.1. Metoda termodilatometrică 203
VI.2. Analiza electrotermică 208
VI.3. Analiza termooptică 217

Scanned with OKEN Scanner

VI.4. Analiza termomecanică 221
VI.4.1. Metode cvasistatice 222
VI.4.2. Metode dinamice 225
Bibliografie 229

CAPITOLUL VII. **Cromatografia gazoasă pe polimeri** *(Elena-Maria Călugăru)* . 233
VII.1. Introducere 233
VII.2. Modul de lucru şi aparatura 234
VII.3. Tranziţia sticloasă a polimerilor 236
VII.3.1. Generalităţi 236
VII.3.2. Adsorbţia superficială 240
VII.3.3. Reţinerea în masă 242
VII.3.4. Efectele vitezei de curgere 242
VII.3.5. Natura probelor moleculare şi reţinerea pe polimeri cristalini 248
VII.3.6. Tranziţiile sticloase ale copolimerilor şi ale amestecurilor de polimeri 251
VII.4. Studiul topirii şi al cristalinităţii polimerilor 251
VII.4.1. Copolimeri şi polimeri polari 254
Bibliografie 258

CAPITOLUL VIII. **Interpretarea cinetică a datelor de analiză termică** *(Cornelia Vasile, Mihaela Şabliovschi, Elena Mihai, Elena-Maria Călugăru şi Aurel Stoleriu)* 261
VIII.1. Generalităţi 261
VIII.2. Metode de calcul utilizate pentru evaluarea parametrilor cinetici din date de analiză termică 271
VIII.2.1. Metode diferenţiale 276
VIII.2.2. Metode integrale 281
Bibliografie 294

CAPITOLUL IX. **Folosirea metodelor termice pentru studiul amestecurilor de polimeri** *(Mihaela Şabliovschi)* 297
IX.1 Introducere 297
IX.2. Metode calorimetrice (DTA şi CD) 298
IX.3. Metoda termogravimetrică 301
IX.4. Studiul amestecurilor de polimeri prin metoda EGD 306
IX.5. Dilatometria 311
IX.6. Alte metode de investigaţie a proprietăţilor termice utilizate pentru studiul amestecurilor de polimeri 312
Bibliografie 326
Abstract 333

Scanned with OKEN Scanner

Nomenclatura polimerilor conform IUPAC și prescurtările uzuale

Polimerul	Denumirea IUPAC	Prescurtare
1	2	3
Polietilena	poli(etilena)	PE
Polipropilena	poli(propilena)	PP
Polibutena	poli(etiletilena)	PB
Poliizobutilena	poli(1,1-dimetiletilena)	PIB
Polibutadiena	poli(1-butilenă) sau poli(viniletilenă)	—
Cauciuc natural	poli(cis-izopren)	—
Neopren	poli(1-clor-1-butenilena)	—
Policlorura de vinil	poli(clorura de vinil)	PVC
Policlorura de viniliden	poli(1,1-dicloretilena)	—
Polifluorura de vinil	poli(fluorura de vinil)	—
Polifluorura de viniliden	poli(1,1-difluoretilena)	—
Politetrafluoretilena	poli(difluormetilena)	PTFE
Politrifluorcloretilena	poli(trifluorcloretilena)	—
Poliacetat de vinil	poli(acetoxietilena)	PVAc
Polialcool vinilic	poli(hidroxietilena)	PVA
Poliacrilonitril	poli(cianoetilena)	PAN
Polimetacrilonitril	poli(metacrilonitril)	PMAN
Poli-3-ciclohexil-1-propena	poli((ciclohexilmetil)etilena)	—
Poli-3-ciclopentil-1-propena	poli((ciclopentilmetil)etilena)	—
Poli-1-decena	poli(octiletilena)	—
Poli-6,6-dimetilheptan	poli(4,4-dimetilpentiletilena)	—
Poli-4,4-dimetilpentan	poli(neopentiletilena)	—
Poli-1-dodecena	poli(deciletilena)	—
Poli-1-heptena	poli(pentiletilena)	—
Poli-1-hexadecena	poli(tetradeciletilena)	—
Poli-3-metil-1-butena	poli(izopropiletilena)	—
Polimetilena	poli(metilena)	—
Poli-5-metil-1-hexena	poli(izopentiletilena)	—
Poli-4-metil-1-pentena	poli(izobutiletilena)	—
Poli-3-*m*-metilfenilpropena	poli(*m*-tolilmetilena)	—
Poli-3-*o*-metilfenilpropena	poli(*o*-tolilmetiletilena)	—
Poli-3-*p*-metilfenilpropena	poli(*p*-tolilmetiletilena)	—
Poli-2-metilpropena	poli(1,1-dimetiletilena)	—
Poli-1-nonena	poli(heptiletilena)	—
Poli-1-octadecena	poli(hexadeciletilena)	—
Poli-1-octena	poli(hexiletilena)	—

Scanned with OKEN Scanner

(continuare)

1	2	3
Poli-1-pentena	poli(propiletilena)	—
Poli-4-fenil-1-butena	poli(fenetiletilena)	—
Poli-3-fenil-1-propena	poli(benziletilena)	—
Poli-1-tetradecena	poli(dodeciletilena)	—
Poli-α-vinilnaftalina	poli(1-naftiletilena)	—
Poli-1,3-butadiena *(cis)*	poli(1-butenilena) *(cis)*	—
Poli-1,3-butadiena *(trans)*	poli(1-butenilena) *(trans)*	—
Poli-2-clor-1,3-butadiena *(cis)*	poli(1-clor-1-butenilena) *(cis)*	—
Poli-2-clor-1,3-butadiena *(trans)*	poli(1-clor-1-butenilena) *(trans)*	—
Poli-2,3-dimetil-1,3-butadiena	poli(1,2-dimetil-1-butenilena)	—
Poli-2-metil-1,3-butadiena *(cis)*	poli(1-metil-1-butenilena) *(cis)*	—
Poli-2-metil-1,3-butadiena *(trans)*	poli(1-metil-1-butenilena) *(trans)*	—
Polistiren	poli(stiren)	PS
Poli-α-metilstiren	poli(α-metilstiren)	PαMS
Poli-2,4-dimetilstiren	poli(2,4-dimetilstiren)	—
Poli-2,5-dimetilstiren	poli(2,5-dimetilstiren)	—
Poli-3,4-dimetilstiren	poli(3,4-dimetilstiren)	—
Poli-2-metilstiren	poli(2-metilstiren)	—
Poli-3-metilstiren	poli(3-metilstiren)	—
Poli-ε-caprolactama	poli(1-oxohexametilen imina)	Nylon 6
Nylon 6,6	poli(adipoiliminohexametilen imina)	Nylon 6,6
Nylon 6,10	poli(hexametileniminosebacoil imina)	Nylon 6,10
Nylon 7,6	poli(adipoiliminoheptametilen imina)	Nylon 7,6
Nylon 6,7	poli(hexametileniminopimeloil imina)	Nylon 6,7
Nylon 11	poli(1-oxoundecametilen imina)	Nylon 11
Polihexametilen-3-metiladipamida	poli(3-metiladipoiliminohexametilen imina)	—
Polihexametilen-4-tiopimelamida	poli(3-tiooxotrimetilenimino-hexametilen imina-1-oxotrimetilena)	—
Polioctil(bis trimetilen)fosfinoxidadipamida	poli(adipoiliminotrimetilenoctilfosfildentrimetilen imina)	—
Poli-4-oxohexametilenadipamida	poli(oxitrimetileniminoadipoiliminotrimetilena)	—
Poli-N,N′-piperazinilensebacamida	poli(glutarilimino-2,2-dimetilpentametilenimina)	—
Poliacrilat de metil	poli(acrilat de metil)	PMA
Poliacrilat de etil	poli(acrilat de etil)	PEA
Poliacrilat de propil	poli(acrilat de propil)	PPA
Poliacrilat de butil	poli(acrilat de butil)	PBA
Polimetacrilat de metil	poli(metacrilat de metil)	PMMA
Polimetacrilat de etil	poli(metacrilat de etil)	PEMA
Polimetacrilat de n-propil	poli(metacrilat de propil)	PPMA
Polimetacrilat de n-butil	poli(metacrilat de butil)	PBMA
Polimetacrilat de izo-butil	poli(metacrilat de izo-butil)	PiBMA
Polimetacrilat de sec-butil	poli(metacrilat de sec-butil)	PsBMA
Polimetacrilat de tert-butil	poli(metacrilat de tert-butil)	PtBMA
Polimetacrilat de n-hexil	poli(metacrilat de hexil)	PHMA
Polimetacrilat de n-octil	poli(metacrilat de octil)	POMA

Scanned with OKEN Scanner

(continuare)

1	2	3
Polimetacrilat de n-decil	poli(metacrilat de decil)	PDMA
Polivinil alchil eter	poli(vinil alchil eter)	PVAE
Polivinil metil eter	poli(metoxietilena)	PVME
Polivinil etil eter	poli(etoxietilena)	PVEE
Polivinil butil eter	poli(butoxietilena)	PVBE
Polivinil sec-butil eter	poli(sec-butoxietilena)	PVsBE
Polivinil tert-butil eter	poli(tert-butoxietilena)	PVtBE
Polivinil izo-butil eter	poli(izo-butoxietilena)	PViBE
Polivinil hexil eter	poli(hexiloxietilena)	PVHE
Polivinil octil eter	poli(octiloxietilena)	PVOE
Polivinil izopropil metil eter	poli(2-metoxipropilena)	—
Poliformaldehida, Polimetilen oxid	poli(oximetilena)	POM
Polietilen oxid	poli(oxietilena)	PEO
Poliacetaldehida	poli(oxietilidena)	—
Politrimetilen oxid	poli(oxitrimetilena)	—
Politetrametilen oxid	poli(oxitetrametilena)	—
Polipropilen oxid	poli(oxipropilena)	PPO
Polistiren oxid	poli(oxifenilena)	—
Polidodecen oxid	poli(oxideciletilena)	—
Polibutadien oxid	poli(oxibutadiena)	—
Poli-tert-butiletilenoxid	poli(oxi-tert-butiletilena)	—
Poli-*trans*-2-buten oxid	poli(oxi-1,2-dimetiletilena)	—
Poli-2,2-bis(clormetil)trimetilen-3-oxid	poli(oxi-2-etil-2-clormetil trimetilena)	—
Policarbonat de bisfenol A	poli(oxicarboniloxi-1,4-fenilen-izopropilidena-1,4-fenilena)	—
Policarbonat de 1,1-bis(4-fenil) butan	poli(oxicarboniloxi-1,4-fenilenă-1,1-butilidenă-1,4-fenilenă)	—
Policarbonat de 1,1-bis(4-fenil) ciclohexan	poli(oxicarboniloxi-1,4 fenilen-ciclohexilidenă-1,4-fenilenă)	—
Policarbonat de 1,1-bis(4-fenil) etan	poli(oxicarboniloxi-1,4-fe-nilenetilidenă-1,4-fenilenă)	—
Policarbonat de 1,1-bis(4-fenil) izobutan	poli(oxicarboniloxi-1,4-fenilenizo-butilidenă-1,4-fenilenă)	—
Policarbonat de 2,2-bis(4-fenil) propan	poli(oxicarboniloxi-1,4-fenilenizo-propilidenă-1,4-fenilenă)	—
Poli-1,4-(2-buten)sebacat *(cis)*	poli(oxi-2-butenilensebacoil) *(cis)*	—
Polidecametilenadipat	poli(oxiadipoiloxidecametilen)	—
Polietilenadipat	poli (oxietilenoxiadipoil)	PEAd
Poli-2,2,3,3,4,4-hexafluorpen-tametilenadipat	poli(oxi-2,2,3,3,4,4-hexafluorpen-tametinoxiadipoil)	—
Polipentametilenadipat	poli(oxipentametilenoxiadipoil)	—
Politetrametilenadipat	poli(oxitetrametilenoxiadipoil)	—
Politrimetilenadipat	poli(oxitrimetilenoxiadipoil)	—
Polietilenizoftalat	poli(oxietilenoxiizoftaloil)	—
Polietilen-1,5-naftalat	poli(oxietilenoxicarbonil-1,5-naftilencarbonil)	—
Polietilenpiperazina-1,4-di-carboxilat	poli(1,4-piperazindiilcarboniloxi-etilenoxicarbonil)	—

Scanned with OKEN Scanner

(continuare)

1	2	3
Polidecametilentereftalat	poli(oxitereftaloiloxidecametin)	—
Polietilentereftalat	poli(oxietilenoxitereftaloil)	PET
Polihexametilentereftalat	poli(oxitereftaloiloxihexametilen)	—
Polinonametilentereftalat	poli(oxitereftaloiloxinonametilen)	—
Polioctametilentereftalat	poli(oxitereftaloiloxioctametilen)	—
Polipentametilentereftalat	poli(oxitereftaloiloxipentametilen)	—
Politetrametilentereftalat	poli(oxitetrametilenoxitereftaloil)	—
Politrimetilentereftalat	poli(oxitrimetilenoxitereftaloil)	—
Polianhidrida dicarboxilică 1,4-bis(4-fenil)butan	poli(oxicarbonil-1,4-fenilentetrametilena-1,4-fenilencarbonil)	—
Polianhidrida dicarboxilică bis(4-fenil)metan	poli(oxicarbonil-1,4-fenilenmetilena-1,4-fenilencarbonil)	—
Polianhidrida dicarboxilică 1,5-bis(4-fenil)pentan	poli(oxicarbonil-1,4-fenilenpentametilena-1,4-fenilcarbonil)	—
Polianhidrida dicarboxilică 2,2-bis(4-fenil)propan	poli(oxicarbonil-1,4-fenilenizopropilidenă-1,4-fenilcarbonil)	—
Polianhidrida dicarboxilică 1,4-bis(4,4'-feniltio)butan	poli(oxicarbonil-1,4-fenilentiotetrametilentio-1,4-fenilcarbonil)	—
Polidimetilsiloxan	poli(oxidimetilsililena)	PDMS
Politiocarbonil fluorura	poli(tiodifluormetilena)	—
Poliuretan din hexan-1,6-diizocianat și *cis*-2-butena-1,4-diol	poli(oxi-2-butenilenoxicarbonil-iminohexametileniminocarbonil) *(cis)*	—
Poliuretan din hexan-1,6-diizocianat și *trans*-2-butena-1,4-diol	poli(oxi-2-butenilenoxicarbonil-iminohexametileniminocarbonil) *(trans)*	—
Poliuretan 4,6	poli(oxitetrametilenoxicarbonil-iminohexametileniminocarbonil)	—
Poliuretan din hexan-1,6-diizocianat și 2-butina-1,4-diol	poli(oxi-2-butinilenoxicarbonili-minohexametileniminocarbonil)	—
Polivinil carbazol	poli(N-carbazoliletilena)	—
Polivinil pirolidona	poli(N-pirolidinetilena)	—
Cauciuc butadien-stirenic		cauciuc S—B cu % S
Cauciuc propilen-etilenic		cauciuc E—P % moli P
Copolimer butadien-stiren		CP (S—B) % S
Copolimer etilenă-propilenă		CP (E—P)
Copolimer acrilonitril-acetat de vinil		CP(AN—VAc)
Copolimer acrilonitril-α-metilstiren		CP(AN-αMS)
Copolimer acrilonitril-acetat de vinil-α-metilstiren		CP(AN-VAc-αMS)
Copolimer etilenă-acetat de vinil		CP(E-VAc)
Copolimer etilenă-oxid de carbon		CP(E-CO)
Copolimer butadienă-acrilonitril		CP(B-AN)

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul I

COMPORTAREA TERMICĂ GENERALĂ A POLIMERILOR

I.1. Consideraţii morfologice

I.1.1. Introducere

Proprietăţile fizice, cum sînt cele termice, electrice, mecanice etc., ale substanţelor, depind nu numai de compoziţie şi structură, ci şi de poziţia reciprocă a particulelor componente (ioni, molecule, atomi, segmente de catenă) [1].

Formaţiunile care apar în urma aranjării particulelor componente ale unui sistem constituie textura sau morfologia acestuia. Multă vreme s-a folosit (şi chiar se mai foloseşte) pentru desemnarea acestui mod de dispunere termenul de structura supramoleculară [2].

Pe lîngă mărimea mare a moleculelor şi polidispersitatea după masa molară sau după compoziţie (în cazul copolimerilor), existenţa unor aranjamente bine definite chiar şi în sisteme unicomponente, omogene din punct de vedere chimic, este una dintre caracteristicile fundamentale ale compuşilor macromoleculari [3].

Formaţiunile morfologice sînt specifice fiecărui polimer şi fiecărei stări fizice sau de agregare datorită diferenţelor în micro- şi macroconformaţia moleculei de polimer. Macroconformaţia defineşte forma macromoleculei ca întreg (în zig-zag, cu catenă extinsă sau elice mai mult sau mai puţin încolăcită) în timp ce termenul de microconformaţie se referă la poziţia relativă a substituenţilor, în jurul unei legături [4, 5]. Din punctul de vedere al stării de agregare polimerii pot exista în stare lichidă şi solidă. Polimerii solizi pot prezenta mai multe stări fizice, funcţie de temperatură, structură chimică, flexibilitatea catenei, masa molară, mod de preparare, pretratamente termice şi mecanice etc.

Stările fizice ale polimerilor cu morfologia lor caracteristică sînt: starea amorfă, cristalul unic şi starea amorfo-cristalină. Anumite particularităţi prezintă de asemenea şi topiturile polimere şi polimerii orientaţi.

I.1.2. Morfologia stării amorfe

Studiile experimentale au scos în evidenţă fără nici o îndoială că şi în starea amorfă există o anumită ordonare; definirea tipului de formaţiune structurală este încă mult controversată.

Majoritatea modelelor pentru polimerii amorfi au la bază descrierile cunoscute pentru lichide simple, de aceea la început au fost prezentate două modele: primul corespunde unei stări amorfe ideale [6], iar celălalt consideră starea amorfă ca o stare cristalină cu numeroase defecte [7, 1].

Scanned with OKEN Scanner

Cele două modele au drept caracteristică comună prezentarea stării amorfe ca un sistem unifazic, fără nici o eterogenitate fizică.

Primul model bifazic a fost propus de Kargin, care consideră că în polimerii amorfi cu lanţuri flexibile există globule, formaţiuni structurale rezultate prin încolăcirea catenelor macromoleculare şi pachete de lanţuri. Aceste două tipuri de formaţiuni pot trece una în alta, în unul şi acelaşi polimer putînd să se găsească oricare din cele două forme [8].

Arzhakov, Bakeev şi Kabanov [9] au modificat modelul granulei franjurate cu catenă pliată, lansat de Yeh [10] şi respectiv Klement şi Geil [11] pentru a explica unele neajunsuri ale modelului lui Kargin, admiţînd că unitatea de bază, fibrila (pachetul) asimetrică, introdusă de Kargin, este alcătuită din domenii cu catene pliate (fig. I.1).

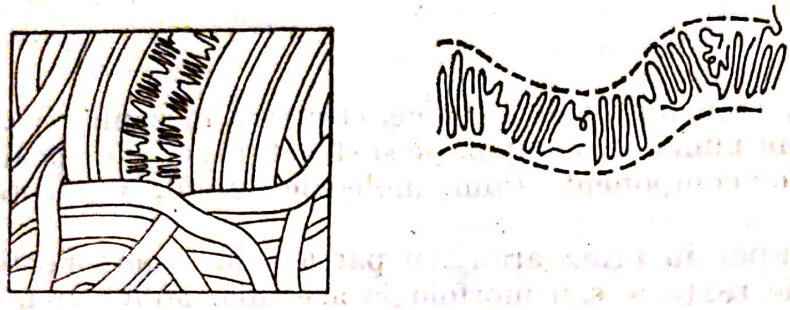


Fig. I.1. — Modelul bidimensional de fibrilă cutată pentru polimeri amorfi neorientaţi.

Porţiunile de catenă dintre îndoituri se prelungesc paralel una faţă de cealaltă într-o ordine asemănătoare celei existente în cristalele lichide, iar fiecare catenă poate să aparţină simultan mai multor domenii, astfel că domeniile sînt unite prin catene încolăcite. Capetele de catenă se pot distribui atît în spaţiul dintre domenii cît şi în interiorul acestora. Suplimentar, în spaţiul dintre domenii pot exista şi macromolecule întregi avînd conformaţii diferite.

Acestui model i s-au adus recent cîteva corectări de către Bakicev [12], care propune folosirea noţiunii de „cluster" (roi, ciorchine) anticristalin, pentru polimerii amorfi şi cristalite pentru polimerii cristalini, noţiuni folosite şi de alţi autori [13, 14].

Modelul astfel îmbunătăţit poate explica majoritatea fenomenelor şi proprietăţile specifice polimerilor în stare amorfă şi pe baza lui se pot aprecia cei mai importanţi parametri de care depind aceste proprietăţi: volumul liber, textura probei determinată de distribuţia volumului liber, mărimea, interconexiunea şi ordinea internă a porţiunilor mai ordonate.

Dacă la modelul propus se adaugă considerentele privind tăria şi caracterul legăturilor inter- şi intramoleculare care se distrug şi se refac continuu, se pot explica şi fenomenele de tranziţie şi relaxare, precum şi deformaţiile mari reversibile.

I.1.3. Morfologia topiturilor polimere

Caracteristica principală a texturii topiturilor polimere este ordinea locală, pe distanţă scurtă; o ordine dinamică în continuă schimbare [15]. Se cunosc numeroase dovezi directe şi indirecte privind existenţa unei anumite ordonări şi în stare topită [16], astfel că pe distanţe scurte, topitura poate fi asemuită cu un cristal polimer, iar prin dezordinea pe distanţă lungă, cu starea amorfă.

Scanned with OKEN Scanner

I.1.4. Morfologia cristalelor unice (perfecte) polimere

Cristalele unice constituie starea cea mai ordonată a polimerilor Mult timp s-a crezut că polimerii nu pot forma cristale unice, iar confirmarea indiscutabilă a existenţei acestora a fost adusă prin lucrările lui Till [17], Keller [18] şi Fischer [19]. Totuşi, starea de cristal unic a polimerilor, la fel ca şi starea amorfă polimeră, prezintă o serie de particularităţi fără echivalent în domeniul substanţelor cu moleculă mică.

Pentru a forma cristale cît mai perfecte, polimerul trebuie să prezinte catene liniare şi regulate, să fie cît mai înaintat fracţionat, iar concentraţia soluţiei din care creşte cristalul să nu depăşească 0,01%.

Cele mai simple cristale unice se prezintă sub forma unor plăci hexagonale turtite [20] (fig. I. 2a) sau piramide scobite (fig. I. 2b) [21], avînd o grosime de ordinul 100 Å, iar lungimea şi lăţimea de cîţiva microni.

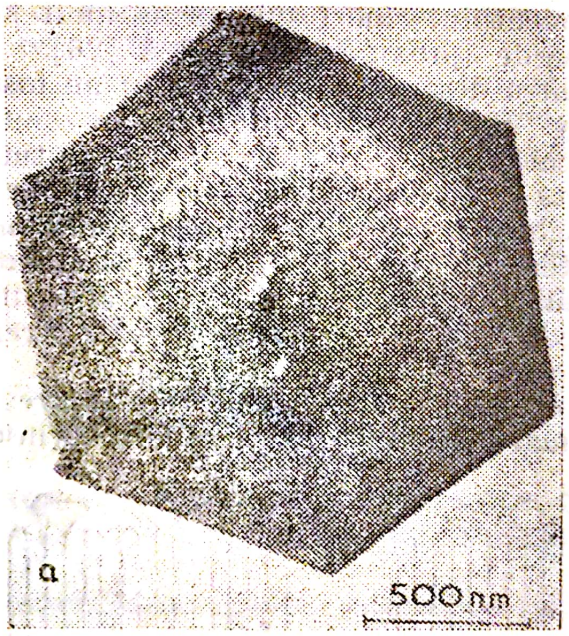
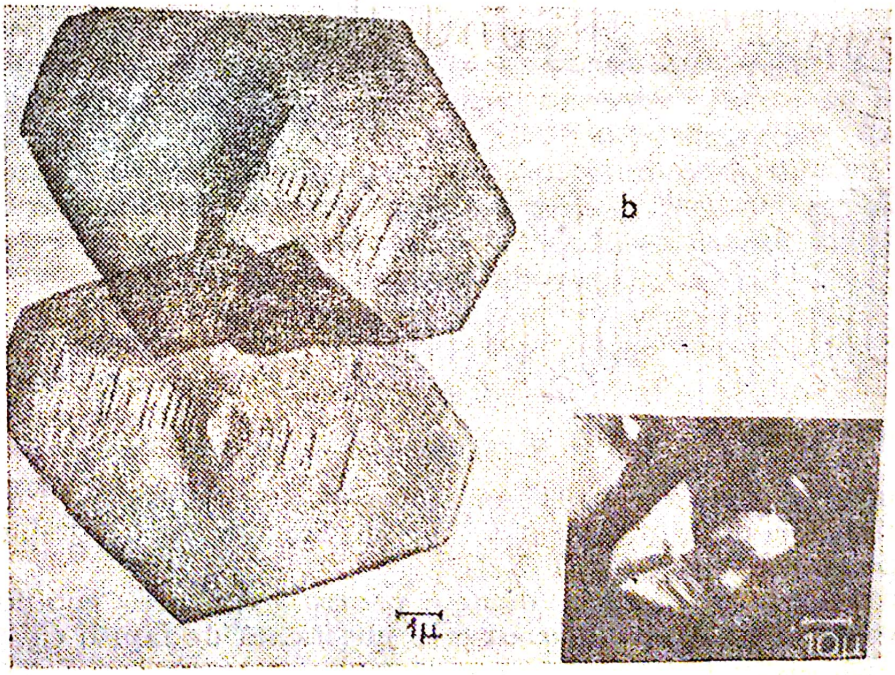


Fig. I.2. — a — Micrografie electronică a unei lamele obţinută prin cristalizarea poli-γ-benzil-L-glutamatului din hexafluoroizopropanol ; b — geometria piramidală a hexagoanelor din PE obţinute prin sedimentare din glicerină.



Lamelele cristaline sînt alcătuite din catene liniare în formă de zig-zag (la PE) [22] sau sub formă elicoidală (poli-γ-benzil-L-glutamat) [23] în majoritatea cazurilor pliate și foarte rar extinse. Plierea catenei rezultă în urma unor cerințe de ordin cinetic și termodinamic de minimalizare a energiei libere superficiale.

Deși morfologia cristalului unic se prezintă relativ simplă, există încă unele probleme insuficient lămurite ca : regularitatea plierii, împachetarea moleculară, natura planelor de pliere și a suprafețelor de pliere [24].

Printre proprietățile caracteristice cristalelor unice simple ale macromoleculelor și care nu se întîlnesc la cristalele formate din molecule mici, amintim : sectorizarea, creșterea piramidală [20, 21, 25] și natura suprafeței de pliere.

Unii cercetători au admis că în faza cristalină există goluri, respectiv defecte, însă Fischer și colab. au adus dovezi experimentale (diferențe de densitate, difracție de raze X) pentru prezența în cristalul unic, lamelar, a componentului amorf sub forma unui strat superficial dezordonat cu o grosime de aproximativ 9 –20 Å [26].

Pentru descrierea acestui strat au fost propuse diferite modele. Astfel, Flory [27] sugerează un model cu reîntoarceri neadiacente și neregulate ale catenei în cristal (fig. I. 3 a), în timp ce Franck [28], Blackadder și Roberts [29] admit plierea regulată, dar cu straturi de pliere înclinate la un unghi oarecare față de axa catenei principale (fig. I. 3 b).

Peterlin și colaboratorii [30], studiind acțiunea acidului azotic asupra cristalelor unice de polietilenă, au ajuns la concluzia că în straturile superficiale pot fi prezente pliuri neregulate afînate sau încolăcite (fig. I. 3c).

Studiile de spectroscopie IR [31], reacțiile cu ozonul [32], aspectele de deformare „moiré" [33] și studiile prin cromatografie pe gel ale cristalelor expuse la acid azotic [34] au arătat că reîntoarcerile catenei în cristal pot fi uneori destul de regulate, iar în stratul superficial sînt de obicei capete de catenă și cili (fig. I. 3 d).

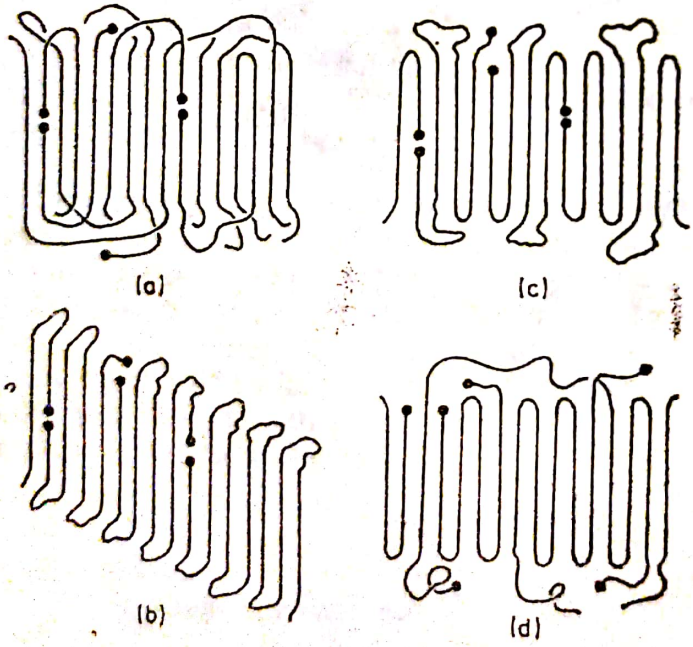


Fig. I.3. — Patru modele posibile pentru straturile superficiale amorfe ale cristalelor unice polimere.

Admiterea mai multor modele pentru explicarea comportării termice, mecanice etc., a polimerilor este justificată de faptul că morfologia,

atît a cristalului însuşi, cît şi a straturilor superficiale este dependentă de caracteristicile polimerului (masa molară, distribuţia masei molare, structura chimică, puritatea polimerului şi solventului), condiţiile de cristalizare, natura solventului, tensiunile hidrodinamice, concentraţia soluţiei, călirea şi alte tratamente termice, iar în cazul tehnicii de autonucleere, de viteza de încălzire pînă la temperatura de dizolvare a suspensiei iniţiale.

I.1.4.1. Influenţa masei molare

Perioada de pliere sau grosimea lamelei cristaline este independentă de masa molară, dar numai începînd cu o anumită valoare limită a acesteia (de exemplu 100 atomi de carbon la polietilenă) [35—38] de la care intervine trecerea de la configuraţia întinsă la cea pliată.

S-a observat că în cursul cristalizării unui polimer polidispers din soluţie diluată, are loc concomitent o fracţionare după masa molară, fracţiunile cu masa molară mai mare, separîndu-se la temperaturi mai înalte, formînd totodată şi cristale mai complexe [20], deoarece moleculele mari se adiţionează într-un cristal timp mai îndelungat [39].

Plecînd de la aceste considerente, Lindenmayer [40] a formulat o teorie moleculară pentru plierea catenelor, pornind de la ideea că energia unui sistem cristalin este formată din contribuţia a doi termeni, unul inter- şi altul intramolecular. Conform acestei teorii catena polimeră izolată prezintă cea mai mică energie de cristalizare în cazul cînd se pliază.

I.1.4.2. Influenţa structurii chimice

În general pot forma cristale unice, polimerii cu structură regulată, dar posibilitatea de a cristaliza în acest mod nu este exclusă nici la alte clase de polimeri.

Dacă polimerul are o structură foarte regulată, atunci cristalele unice vor avea dimensiuni mari (> 5 mμ), margini netede, vîrfuri ascuţite şi supracreşteri mici.

Polimerii cu ramificaţii, copolimerii, stereoizomerii şi polimerii obţinuţi prin reacţii de postpolimerizare, prezintă cristale de mărimi şi perfecţiuni variabile, în funcţie de modificările în structură. Regularitatea şi aspectul cristalului se deteriorează dacă numărul de defecte configuraţionale şi conformaţionale cresc (peste 1%), iar observaţii experimentale arată că se pot obţine informaţii asupra regularităţii catenei macromoleculare din mărimea şi perfecţiunea cristalului unic.

I.1.4.3. Efectele temperaturii

Efectele temperaturii asupra morfologiei cristalelor unice polimere se pot împărţi în două grupe:

a) efecte ce se manifestă în cursul cristalizării (dependenţa grosimii cristalului de temperatura de topire sau de dizolvare);

b) efecte postcristalizare, care se referă la tratarea termică a cristalului deja format sau la dizolvare, în cazul cînd cristalul mai conţine solvent rezidual.

Tratarea termică se efectuează, în general, la o temperatură mai ridicată decît cea de cristalizare, dar sub temperatura de topire, observîndu-se o creștere a grosimii lamelelor [41], deoarece în cristalul încălzit se formează goluri ce permit rearanjări ale catenelor.

Efectul dizolvării este asemănător tratamentului termic, dar mai intervin suplimentar și interacțiunile polimer-solvent. Solventul acționează mai ales asupra muchiilor cristalului, care înglobează fracțiuni cu masă molară mai mică. Întrucît muchiile cristalului se dizolvă, recristalizarea va avea loc tot la acest nivel, rezultînd prin aceasta aspecte morfologice diferite [42].

1.1.4.4. Efectul substratului

Morfologia cristalelor polimere este puternic dependentă de natura nucleelor de cristalizare. Astfel, nucleerea pe suprafețe solide duce la efecte de orientare în polimer [43], uneori obținîndu-se chiar o morfologie fibrilară [42].

1.1.5. Morfologia polimerilor amorfo-cristalini

Analiza morfologiei stării amorfo-cristaline devine mai simplă după cunoașterea morfologiei celor două stări extreme, starea amorfă și cea de cristal unic. Ambele stări extreme se pot obține numai în condiții specifice; iar în cazurile obișnuite de formare a stării solide a polimerilor (din soluții concentrate, din topitură sau prin reacțiile de polimerizare și policondensare) rezultă stări intermediare, cu particularități diferite.

Fără o autoordonare în faza amorfă (chiar la dimensiuni submicroscopice) nu se poate imgina formarea stării cristaline, iar fără cunoașterea texturii cristalului unic, nu se poate descrie structura fină a fazei cristaline; din această cauză nu s-au putut imagina reprezentări corecte privind morfologia polimerilor amorfo-cristalini decît după ce s-a reușit să se cunoască mai îndeaproape structura celor două stări extreme pure, cu toate că studiul polimerilor amorfo-cristalini datează cu mult înainte [44].

Inițial s-a considerat că polimerii amorfo-cristalini se prezintă ca stări intermediare între lichidul amorf și starea solidă cristalină, acestea purtînd denumirea de mezo-faze sau cristale lichide [45].

S-au adus însă numeroase dovezi experimentale care evidențiază caracterul dublu de corp amorfo-cristalin al polimerilor, dintre care amintim:

a) probele bloc și fibrele se prezintă opace la examinarea microscopică, indicînd prezența unor structuri organizate de dimensiuni mari;

b) diagramele de difracție a razelor X la unghiuri mici sînt mult mai difuze decît cele obținute pe cristale unice.

Întrucît dimensiunile cristalitelor sînt mai mici decît cele ale unei molecule polimere, aceeași macromoleculă poate fi prezentă în mai multe domenii cristaline și amorfe, cristalitele fiind aranjate dezordonat unele față de altele.

Cel mai obișnuit mod de cristalizare a polimerilor din soluții concentrate sau topitură constă în formarea sferolitelor [46], ca organizări ale ansamblelor de molecule la scară mai mare, de 10^5 —10^6 Å [47].

Formarea sferolitelor începe probabil cu plierea catenelor şi formarea unor structuri lamelare înguste asemănătoare fibrilelor. Acestea se dispun centrosimetric [48, 49] pornind dintr-un nucleu central (fig. I.4). Prezentarea schematică a elementelor principale ale unei sferolite este dată în figura I.5 [22].

Dimensiunile sferolitelor pot varia în limite foarte largi, de la cîţiva microni pînă la dimensiuni de ordinul milimetrilor [50, 8].

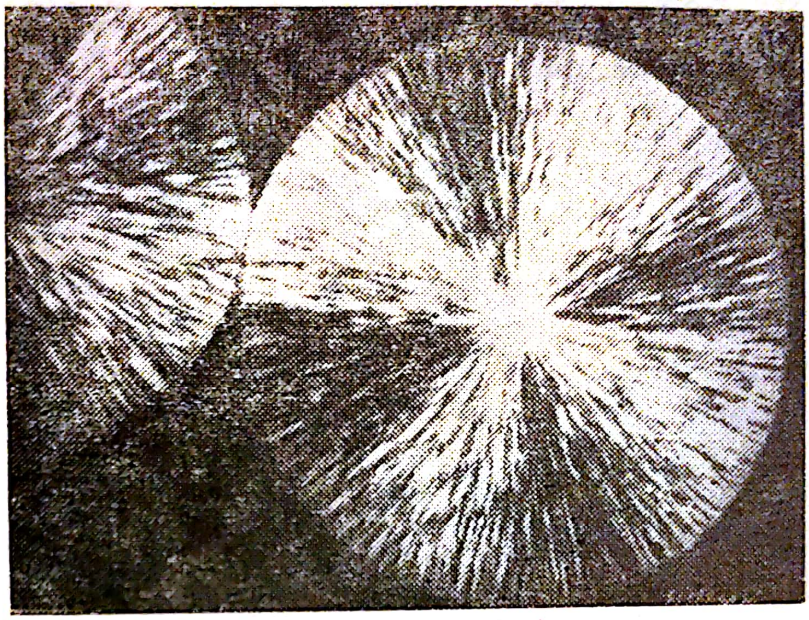


Fig. I.4. — Sferolită din polistiren izotactic.

După formarea sferolitelor, stadiul următor constă în creşterea conexiunilor între diferitele sferolite [51], rezultînd o reţea de legături fibrilare. Aceste legături nu se formează printr-o întindere simplă a probei în cursul cristalizării, ci prin cristalizarea simultană a uneia şi aceleiaşi molecule în mai multe lamele învecinate.

Dacă soluţia sau topitura care cristalizează este perturbată într-un mod oarecare (agitare, viscozitatea mare a mediului, supraîncălziri), apar

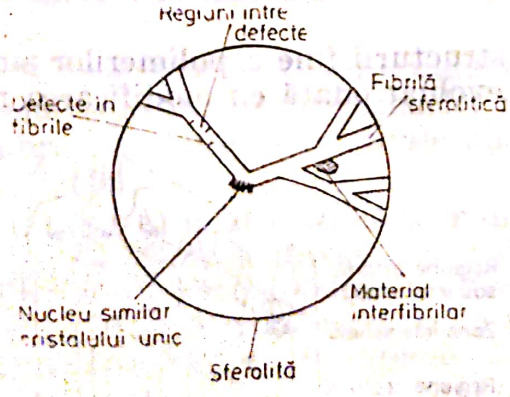


Fig. I.5. — Model general care descrie corelaţia dintre elementele morfologice constituente ale unei sferolite.

alte forme morfologice ca : structuri „shish-kebab" (frigărui) constituite din mai multe lamele, distanţate şi conectate printr-un fir central (vezi fig. I.6) [52].

Morfologia polimerilor care cristalizează în timpul polimerizării variază mult în funcţie de raportul dintre viteza de cristalizare şi viteza de polimerizare [53]. Dacă viteza de polimerizare este mare, plierea catenei

poate interveni înaintea începerii cristalizării, în timp ce în cazul unei viteze de cristalizare mari, nu se mai pliază catena, rezultînd cristale cu catenă extinsă.

Polimerii cristalizați din topitură sau din soluții concentrate posedă, în general, o mobilitate moleculară mult mai mare decît lamelele unice crescute din soluții diluate, datorită formării unei morfologii mixte [54].

Fig. I.6. — Structuri „shish-kebab" de PE crescute din soluții în xilen agitate cu 150 rot/min.

Morfologiile variabile apar din mai multe motive. Primul este legat de diferențele între vitezele de polimerizare și cele de cristalizare, un al doilea îl constituie fracționarea în cursul cristalizării. Astfel, fracțiunile cu masa molară mare vor cristaliza sub formă de lamele cu catenă pliată în timp ce macromoleculele cu catene mai scurte se unesc formînd cristale cu catenă extinsă.

Structura materialelor polimere reale, după cum rezultă și din sumara prezentare de mai sus, este foarte complexă, încît orice descriere în cuvinte sau diagrame este inevitabil simplificată și idealizată, pentru a fi inteligibilă, mai ales atunci cînd se prezintă un model ce trebuie folosit în studii teoretice.

Modelele utilizate în descrierea structurii fine a polimerilor amorfo-cristalini sînt foarte numeroase și au evoluat odată cu modificarea repre-

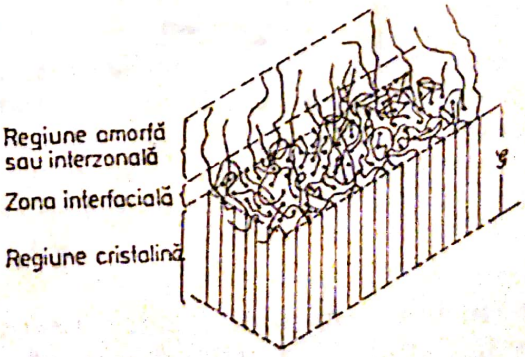


Fig. I.7. — Model reprezentînd dispunerea catenelor în structura fină a polimerilor amorfo-cristalini.

zentărilor rezultate din studiul stărilor amorfe sau cristaline [55], majoritatea fiind modele bifazice.

Unul dintre cele mai noi modele admise pentru explicarea proprietăților polimerilor amorfo-cristalini este prezentat în figura I.7 [56].

Acest model este constituit din trei regiuni: o regiune cristalină, una interfacială difuză şi o zonă interzonală amorfă de conexiune între cristalite.

Proporţia în care cele trei regiuni intră în constituţia unui polimer dat depinde de lungimea catenei, temperatura de cristalizare şi de controlul nucleerii.

I.1.6. Orientarea

Majoritatea polimerilor comerciali cristalini sau amorfo-cristalini se prezintă mai mult sau mai puţin orientaţi. Cu alte cuvinte, catenele prezintă o aliniere generală care imprimă proprietăţi caracteristice printre care creşterea rezistenţei mecanice, anizotropie optică etc. Orientarea ia naştere atunci cînd cristalizarea are loc sub tensiune. Ea este specifică mai ales polimerilor naturali (celuloză, cheratină) şi fibrelor sintetice (PAN, PET etc.).

Gradul de orientare depinde foarte mult de micromorfologia polimerului şi de procesele de deformare la care este supus [57]. Într-un polimer amorf, în care majoritatea macromoleculelor sînt încolăcite la întîmplare, orientarea constă în primul rînd într-un proces de rigidizare a catenelor sau segmentelor de catenă în direcţia tensionării probei. Într-un polimer cristalin, orientarea determină o dispunere a cristalitelor în direcţii preferenţiale [58].

I.2. Fenomene de tranziţie şi relaxare în polimeri

I.2.1. Generalităţi

Un polimer amorf (cristalizabil sau necristalizabil) poate exista în trei stări fizice distincte: sticloasă, înalt elastică (vîscoelastică) şi fluid vîscoasă.

Starea sticloasă este caracterizată de mişcări de vibraţie ale atomilor constituenţi ai catenelor macromoleculare în jurul poziţiilor de echilibru, unităţile structurale ale catenei şi macromolecula ca atare fiind rigide.

În starea înalt elastică se manifestă mişcări de vibraţie ale unităţilor structurale (vibraţii torsionale), polimerul devenind flexibil, iar în starea fluid vîscoasă, macromolecula întreagă este mobilă. La creşterea temperaturii, un polimer liniar amorf va trece de la starea sticloasă la cea înalt elastică şi apoi la cea de curgere vîscoasă şi invers.

Un polimer „total" cristalin (cristal unic), cu ordine tridimensională pe distanţa lungă, poate exista numai în două stări: cristalină şi lichidă (topitură), în timp ce la polimerii amorfo-cristalini se vor întîlni toate stările fizice caracteristice polimerilor „total" amorfi şi respectiv cristalini.

Tranziţiile pe care le poate suferi o substanţă sub acţiunea energiei calorice se pot împărţi în două grupe [59]: tranziţii de ordinul I şi tranziţii de ordinul II.

Scanned with OKEN Scanner

Tranziţiile de ordinul I intervin atunci cînd se schimbă aranjamentul global al moleculelor, adică la schimbarea stării de fază şi ele sînt însoţite de efectele calorice corespunzătoare.

Tranziţiile de ordinul II, în schimb, se caracterizează prin variaţii monotone ale energiei interne (entalpiei) şi volumului specific şi numai derivatele de ordinul întîi ale acestor mărimi, adică capacităţile calorice şi compresibilitatea, prezintă discontinuităţi la temperatura de tranziţie. Prin urmare tranziţiile de ordinul II nu sînt tranziţii de fază, deoarece nu sînt însoţite de o schimbare a stării de agregare a sistemului. Ele prezintă însă un pronunţat caracter cinetic, de aceea, în general, se vor înregistra doar intervale de tranziţie (în limite de 10 —20°C) şi nu temperaturi fixe de tranziţie.

I.2.2. Fenomene de tranziţie de ordinul II

I.2.2.1. Tranziţii în stare amorfă

În stare amorfă un polimer cu catenă hidrocarbonată liniară poate prezenta mai multe fenomene de tranziţie şi relaxare, toate fiind tranziţii de ordinul II. În ordinea dscrescătoare a temperaturii se pot enumera următoarele temperaturi de tranziţie:

a) Temperatura $T_{l.l}$ corespunde unei tranziţii de la o stare amorfă l_1, în care este împiedicată mişcarea macromoleculei ca întreg, datorită interacţiunii catenelor învecinate, la o stare amorfă l_2, caracterizată prin rotaţia liberă a macromoleculei. Avînd în vedere natura acestei tranziţii se poate aprecia că $T_{l.l}$ va dispărea la reticularea polimerului şi în prezenţa solvenţilor [60].

b) Temperatura T_g. Datorită răcirii creşte foarte mult viscozitatea unui corp fluid (subrăcire), micşorîndu-se prin aceasta posibilitatea de organizare în aranjamente ordonate tridimensional (adică nu cristalizează). La o anumită temperatură, suficient de joasă, specifică fiecărui polimer, viscozitatea lichidului (topiturii) atinge valoarea de 10^{13} poise, caracteristică corpurilor solide. Se consideră că la această temperatură substanţa a trecut în starea sticloasă sau vitroasă, iar temperatura la care are loc această transformare se numeşte temperatură de vitrifiere sau de tranziţie sticloasă (T_g). Starea sticloasă implică încă mişcarea unor segmente de catenă cu lungimea de 50 —100 atomi de carbon. Aceste limite de lungime au fost stabilite prin observarea influenţei reticulării asupra mobilităţii catenei [61].

c) Tranziţia $T_{g.g}$ sau T_γ se află situată la temperaturi sub temperatura de vitrifiere şi reprezintă o tranziţie dintr-o stare sticloasă în alta, în care este încă posibilă mişcarea unor porţiuni de catenă de 1, 2, 3 sau 4 atomi de carbon în jurul axei catenei.

d) Dacă polimerul conţine grupe laterale, apare o tranziţie suplimentară la temperaturi şi mai mici decît cea corespunzătoare tranziţiei γ, datorită încetării mişcării de rotaţie a acestor grupuri ($-CH_3$, $-C_6H_5$, $-COOH$).

În figura I.8 se redă o diagramă reprezentativă pentru aceste tipuri de tranziţii caracteristice stării amorfe, puse în evidenţă prin măsurarea tangentei unghiului de pierderi mecanice.

Scanned with OKEN Scanner

Posibilitatea de evidenţiere a diferitelor tipuri de tranziţii de ordin II este dependentă de sensibilitatea tehnicii de studiu utilizată, şi de regiunea de temperatură corespunzătoare.

Dacă tranziţiile T_g şi $T_{l,l}$ pot fi măsurate cu ajutorul metodelor termice de studiu (DTA, CD, dilatometrie etc.), tranziţiile γ şi cele de la temperaturi şi mai joase se pot pune în evidenţă numai prin tehnici de mare sensibilitate ca: RMN, pierderi dielectrice şi mecanice, spectroscopie IR etc.

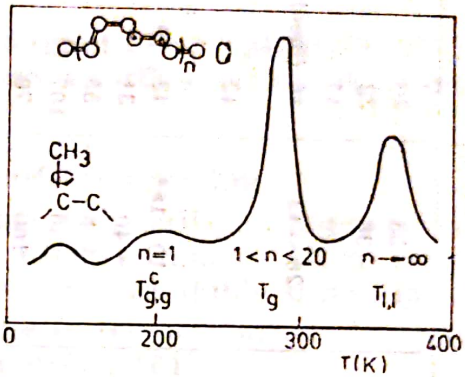


Fig. I.8 — Reprezentarea schematică a tranziţiilor de ordinul doi prin vîrfuri de pierderi mecanice, care se observă la încălzirea unui polimer homocatenar amorf şi vîrful datorat grupărilor laterale.

I.2.2.2. Tranziţii şi fenomene de relaxare în cristalele unice de polimeri

S-a arătat că, chiar şi cristalele unice posedă un conţinut mic de porţiuni dezordonate (rezultate din defectele cristaline şi datorită suprafeţei de pliere) astfel că vor prezenta o comportare deosebită faţă de cea a substanţelor cristaline nepolimere, care se manifestă prin prezenţa unor tranziţii de ordinul II.

Aceste tranziţii vor implica însă variaţii foarte mici în proprietăţi şi prin urmare nu vor putea fi evidenţiate decît prin tehnici speciale.

În ordinea descrescîndă a temperaturii se observă la cristale unice de polimeri de obicei trei tipuri de fenomene de relaxare : α, β şi γ.

a) Relaxările de tip α se datoresc mişcării catenelor macromoleculare ca atare în interiorul fazei cristaline. Poate interveni fie o alunecare intercristalină sau interlamelară (care nu poate apărea în cazul cristalelor unice izolate [62]), fie o rotaţie a catenei, însoţită de oarecare translaţie longitudinală a catenelor individuale în lamele [63]. Dacă proporţia de material amorf este mai mare, atunci pot apărea două tipuri de tranziţii α : α_a — o tranziţie amorfă primară, similară tranziţiei sticloase T_g, şi α_c — datorată mişcării catenelor în cristal.

b) Procesele de relaxare tip β sînt asociate cu mişcarea punctelor de ramificare în regiunea amorfă sau cristalină. Prin urmare polimerii liniari nu vor prezenta acest tip de tranziţie [24].

c) Tranziţia de tip γ, care se observă în polimerii bloc, este atribuită mişcărilor de reorientare a catenelor localizate mai ales în regiunea amorfă sau în regiunile cristaline dezorientate; deci ea nu este întîlnită într-un polimer 100% cristalin.

Tranziţiile de ordinul I pe care le pot suferi cristalele unice de polimeri sînt tranziţiile cristal-cristal şi topirea şi întrucît nu diferă decît foarte puţin de cele care au loc în polimerii amorfo-cristalini ele vor fi descrise pe larg după ce în prealabil se vor analiza tranziţiile de ordinul II în polimerii amorfo-cristalini.

TABELUL I.1

Tranziţii multiple de ordinul II în polimerii amorfo-cristalini

Polimer şi conformaţie	Grad de cristalinitate	$T_{g,g}$(°C) $T < T_g(I)$	$T_g(I)$ (°C)*	$T_g(S)$ (°C)	ΔT_g	$T_g(S)/T_g(I)$ (K)/(K)
Polietilenă	0,3	−120 ; −107	−73	−53	20	1,1
	0,5		−70	−38	32	1,16
	0,7		−67	−20	47	1,23
Polipropilenă	0,05→0,65		−15→−3	26→42	46 (mediu)	1,18 (mediu)
Polibutenă-1 modificaţia I	0,75		−37	5	42	1,29
Polipentenă-1 modificaţia I	nestabilit		−52	−10 ; 18[a]	42 ; 70	1,16 ; 1,26
cis-Poliizopren	0,2→0,25		−71	−40	31	1,15
trans-Poliizopren	nestabilit		−63	− 8	55	1,26
Poli-4-metil-pentenă-1	0→0,5		18→29	130	107	1,36
Polistiren izotactic	nestabilit		90	160	70	1,18
Polioximetilenă elicoidală		−55 ; −73	−30	0	30	1,12
Polioximetilenă planară, zig-zag		−120		−45	45	—
Polioxietilenă		−113→ −135	−120	−23	97	1,63
Politetrametilenoxid		−110	−85	−50	30	1,18
Poliacrilonitril	amorf		105	140	35	1,09
Alcool polivinilic	nestabilit	—	80	120	40	1,11
Nylon 6	nestabilit	—	80	125	45	1,13
Polifluorură de viniliden	0,77	—	−52	13	65	1,29
Copolimer 70% clorură de viniliden/30% clorură de vinil	nestabilit		20	60	40	1,13
Policlorură de viniliden	nestabilit		15	75	65	1,23
Polietilentereftalat	0,7		66	115	49	1,14
Policarbonat			129	139	10	1,02
Polisulfonă			172	181	9	1,02
Politetrafluoretilenă		−100	−50	17→27	—	1,32

[a] a treia tranziţie sticloasă ; * — Apariţia unor tranziţii sticloase duble este o caracteristică a polimerilor amorfo-cristalini, cea inferioară $T_g(I)$ corespunzînd temperaturii T_g a polimerilor total amorfi şi este datorată ciilor şi moleculelor excluse, în timp ce $T_g(S)$ ochiurilor şi conexiunilor dintre cristalite.

Scanned with OKEN Scanner

I.2.2.3. Tranziţii şi fenomene de relaxare în polimerii amorfo-cristalini

Complexitatea morfologiei polimerilor amorfo-cristalini şi proporţia fazelor constituente vor determina hotărîtor comportarea lor sub acţiunea factorului termic. În principiu se vor evidenţia atît caracteristicile fazei amorfe, cît şi cele ale fazei cristaline, iar suplimentar pot apărea şi fenomene caracteristice zonelor interfazice. Cu cît una din faze va fi prezentă într-o proporţie mai mică, cu atît va fi mai dificilă studierea tranziţiilor corespunzătoare.

Polimerii cu cristalinitate moderată (grad de cristalinitate sub 50%) reunesc toate tranziţiile citate pentru faza amorfă şi cristalină la care se mai adaugă următoarele :

— pierderi fracţionale între cristalite şi
— interacţiuni între regiunile amorfe şi cristaline.

În afară de aceste tranziţii adiţionale, polimerii amorfo-cristalini mai pot prezenta şi particularităţi în cadrul fiecărei tranziţii dintre care cea mai remarcabilă este prezenţa tranziţiilor vitroase duble şi multiple.

În tabelul I.1 sînt prezentate valorile temperaturilor de tranziţie multiple pentru unii polimeri amorfo-cristalini [64].

I.2.2.4. Tranziţii conformaţionale

Conformaţia macromoleculelor este dependentă de structura catenei şi de diferite influenţe externe, iar o dată cu schimbarea condiţiilor termodinamice sau chimice, conformaţia se poate modifica, adică intervin tranziţii conformaţionale [65]. Acestea au fost studiate mai întîi în cazul biopolimerilor, a căror conformaţie se schimbă în funcţie de temperatură, natura solventului, pH-ul soluţiei etc. Una dintre cele mai frecvente tranziţii de acest gen este cea dintre forma elicoidală şi ghemul statistic macromolecular sau de la un „cluster" asemănător cristalului lichid la starea izotropă cu macromoleculele perfect încolăcite [66].

Deşi sînt specifice mai ales soluţiilor, studiul lor a permis explicarea polimorfismului polimerilor şi apariţia tranziţiilor solid I→solid II.

I.2.3. Fenomene de tranziţie de ordinul I

I.2.3.1. Tranziţii între diferite forme cristalografice (polimorfe)

Polimerii cu grade mari de stereoregularitate, formează faze cristaline bine definite, atît din punct de vedere structural, cît şi termodinamic. Transformările între diferitele forme posibile vor fi însă extrem de lente datorită unor restricţii cinetice.

Dacă macromoleculele posedă grupe laterale voluminoase catenele adoptă de regulă conformaţii elicoidale, iar cristalizarea implică o apropiere laterală a acestora. În această situaţie polimorfismul este foarte frecvent întîlnit, iar transformările polimorfe în polimeri au loc fie prin rearanjarea împachetării moleculare, fie prin schimbarea conformaţiei. De aceea, adesea aceste transformări sînt ireversibile.

Scanned with OKEN Scanner

1.2.3.2. Tranziții ireversibile: cristalizarea la rece (din starea solidă) și dezorientarea cristalină

În cazul cînd topitura unui polimer cristalizabil este răcită brusc, atunci catenele macromoleculare vor fi „înghețate" într-o stare metastabilă, conținînd o energie liberă mult mai mare decît starea stabilă de echilibru. Prin încălzire catenele vor dobîndi o oarecare mobilitate, excesul de energie liberă eliberîndu-se prin rearanjarea segmentelor învecinate.

Polimerul „înghețat" într-o stare metastabilă prezintă astfel o tranziție ireversibilă de ordinul I, exotermă numită cristalizare la rece [67]. Ea se observă de obicei deasupra temperaturii T_g, dar poate avea loc și la temperaturi mai mici în probe orientate, orientarea inducînd această cristalizare la rece [68].

Dacă mobilitatea segmentelor de catenă nu este suficient de mare după depășirea temperaturii de vitrifiere, reorganizarea va avea loc înaintea sau în timpul topirii. Astfel, apare o nouă tranziție ireversibilă, recristalizarea pretopire sau dezorientarea — orientarea cristalină [69].

1.2.3.3. Temperatura de fragilitate sau casanță

În cazul cînd unui polimer i se aplică concomitent cu creșterea temperaturii și o tensiune mecanică, pe lîngă T_g și celelalte temperaturi corespunzătoare tranzițiilor de ordinul II, pot apărea și alte temperaturi caracteristice. Dacă tensiunea mecanică sau viteza cu care aceasta este aplicată sînt prea mari, atunci la o temperatură sub T_g mobilitatea catenelor este prea mică, astfel încît corpul nu poate suferi deformații mari și se sfărîmă. Temperatura la care are loc distrugerea corpului polimer se numește temperatură de fragilitate sau de casanță [70], ea fiind de importanță majoră în caracterizarea tehnologică a polimerilor.

1.3. Aspecte teoretice ale principalelor tranziții ale polimerilor

1.3.1. Teorii ale tranziției sticloase

1.3.1.1. Teorii termodinamice ale tranziției sticloase

Problema centrală care se poate pune este, dacă tranziția sticloasă observată, care aproape sigur este un fenomen cinetic, poate fi tratată și ca o tranziție termodinamică adevărată.

Gibbs și DiMarzio [71] au încercat să învingă acest impas, argumentînd că, chiar dacă tranzițiile sticloase sînt fenomene cinetice, la baza lor trebuie să se găsească o tranziție de echilibru, dificil de realizat experimental. Ei au admis că într-o experiență infinit de înceată, ar trebui să se obțină o fază sticloasă a cărei entropie să fie numai neglijabil mai mare decît a stării cristaline. Temperatura la care ar avea loc această tranziție a fost definită ca temperatura T_2 și ea ar fi cu 50°C sub temperatura T_g observată experimental. După cum a fost formulată, teoria Gibbs-Di Marzio prezice că temperatura T_2 depinde de energia intramoleculară, ε, de energia de gol, α, și de gradul de polimerizare x a unui polimer cu numărul de coordinație z. Pentru verificarea teoriei, autorii compară temperatura

de tranziție T_2 cu temperatura de vitrifiere T_g experimentală și ajung la concluziile deosebit de importante că: (1) temperatura de tranziție T_2 reprezintă o limită inferioară a temperaturii tranziției sticloase T_g observată experimental, și (2) valoarea teoretică T_2 și cea observată experimental în măsurători „încete" sînt suficient de apropiate, astfel încît cele două valori pot fi confundate.

Deși teoria G—D acordă un rol determinant rigidității catenelor polimere și neglijează interacțiunea intermoleculară, ea oferă totuși explicații mulțumitoare pentru multe aspecte ale vitrifierii polimere, cum ar fi: efectul plastifierii [72], al unităților copolimere [73] și al gradului de reticulare [74]. Shen și Eisenberg [75] arată că inconsecvența acestei teorii este mai curînd legată de modelul molecular utilizat în calcule, decît de principiile de bază ale teoriei însăși.

I.3.1.2. Teorii bazate pe conceptul de volum liber

Teoriile bazate pe conceptul volumului liber într-un fel pleacă tot de la ideea modificărilor configurationale cu variația temperaturii sistemului și în esență au mai degrabă un caracter termodinamic decît cinetic. Aceste teorii pornesc de la modelul volumului liber, dezvoltat de Eyring și alții [76], definit prin diferența dintre volumul sistemului la o temperatură dată și volumul ocupat de moleculele la zero absolut, într-un aranjament întîmplător. Fox și Flory [77] au folosit pentru prima dată acest model în explicarea fenomenului de tranziție sticloasă, admițînd că tranziția sticloasă apare atunci cînd volumul liber atinge o valoare constantă care nu se mai modifică pe măsură ce temperatura scade mai departe sub T_g. Tratînd tranziția sticloasă ca un fenomen de relaxare și considerînd temperatura T_g ca un punct la care timpii de relaxare ai catenei polimere sînt de același ordin de mărime cu timpii necesari pentru realizarea măsurătorilor, Williams, Landel și Ferry [78] au dedus pentru polimerii amorfi omogeni, în domeniul de temperatură cuprins între T_g și $(T_g + 100°)$, o primă relație empirică de forma:

$$\log a_T = -17{,}44\,(T - T_g)/(51{,}6 + T - T_g) \qquad \text{(I.1)}$$

unde a_T este raportul timpilor de relaxare la temperatura de lucru T și o temperatură arbitrară de referință T_0.
Simha și Boyer [7, 79, 80] reușesc în lucrările lor să formuleze două relații simple care leagă T_g de coeficienții de expansiune termică:

$$\Delta\alpha T_g = \text{const.} = K_1 \qquad \text{(I.2a)}$$

respectiv:

$$\alpha_l T_g = \text{const.} = K_2 \qquad \text{(I.2b)}$$

în care $\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_g$, iar K_1 și K_2 reprezintă respectiv volumele libere la T_c, conform diferitelor definiții date în literatură. Făcînd apel la expresia matematică a lui Fox și Loshaek [81] pentru comportarea la expansiune termică a polimerilor funcție de masa lor molară:

$$\alpha_l = \alpha_l(\infty) + L/\bar{M} \qquad \text{(I.3)}$$

Scanned with OKEN Scanner

în care L este constantă pentru un polimer dat, iar simbolul (∞) se referă la polimerii de masă molară mare la care s-au nivelat toate proprietăţile caracteristice: volum liber, expansiune termică, T_g (în general pentru valori $\bar{M} > 10\,000 - 20\,000$). Boyer [7] deduce pentru dependenţa lui T_g de masă molară relaţia:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1}{T_g(\infty)} + \frac{K^1}{\bar{M}} \tag{I.4}$$

unde K^1 este o constantă specifică pentru un polimer dat, dependentă de volumele libere în stare lichidă şi sticloasă.

I.3.1.3. Teorii cinetice

Primii autori care au încercat să formuleze o teorie cinetică pentru fenomenul de tranziţie sticloasă au fost Alfrey, Goldfinger şi Mark [76], teorie ulterior dezvoltată mai ales de Kovacs [82] care ajunge la o expresie similară cu ecuaţia WLF, conţinînd însă în plus un termen de corecţie pentru energia de activare a procesului cinetic.

Un al doilea grup de teorii de relaxare porneşte de la relaţiile semicantitative ale lui Huggins [83], care a admis că în timpul vitrifierii, materialul trece dintr-o stare energetică în alta, separate între ele printr-o barieră, iar procesul de „îngheţare" a stărilor metastabile este o consecinţă a insuficienţei energiei termice pentru învingerea barierei energetice.

Ulterior, a fost propusă şi o teorie de relaxare a vitrifierii de către Volkenshtein şi Ptitsyn [84], dezvoltată mai departe de Wunderlich [85] în lumina teoriei golurilor a lui Eyring [76] şi Frenkel [86]. Teoria priveşte procesul de vitrifiere ca un proces de tranziţie, implicînd trecerea particulelor dintr-o stare energetică în alta. Temperatura T_g a fost definită ca temperatura de semiîngheţare a golurilor de echilibru, care în cazul unui proces de răcire nu depinde decît de viteza de răcire, deoarece lichidul se află într-o stare de echilibru. În cazul unui proces de încălzire, în schimb, mărimea T_g depinde nu numai de viteza de încălzire, ci şi de istoria termică, adică de starea metastabilă „îngheţată" în prealabil. În funcţie de vitezele de răcire pot fi „îngheţate" un număr mai mare sau mai mic de goluri şi cu cît numărul golurilor îngheţate este mai mare, cu atît saltul capacităţii calorice la T_g va fi mai mic şi invers, propunîndu-se diferite relaţii pentru aprecierea acestui salt. Wunderlich găseşte următoarea valoare medie pentru saltul capacităţii calorice molare în cazul polimerilor complet amorfi:

$$C_p^0 = 2{,}7 \pm 0{,}5 \text{ cal/grd.mol} \tag{I.5}$$

I.3.1.4. Parametrii moleculari care afectează tranziţia sticloasă

Datele experimentale au confirmat că temperaturile de tranziţie sticloasă sînt profund influenţate de factorii structurali, „necontrolabili" ca de exemplu: rigiditatea catenei, efectul diluării interne şi forţele intermoleculare şi „controlabili", permiţînd deci obţinerea unor polimeri cu valori T_g dorite.

a) *Efectul forțelor intermoleculare.* Pe baza observațiilor experimentale se poate afirma că temperatura T_g a polimerilor se mărește odată cu creșterea forțelor intermoleculare, dar după o relație destul de complexă, o pondere deosebită revenind legăturilor de hidrogen [87] sau forțelor de interacțiune ionică [75, 88], fiind însă influențată și de alți factori.

b) *Efectul rigidității de catenă.* Acest tip de efect este analizat amănunțit în lucrările lui Tobolsky [89], Boyer [7] și Shen și Eisenberg [75]. Se face deosebirea între două tipuri de factori ce influențează rigiditatea catenelor și anume: mobilitatea internă care reflectă ușurința mișcării de rotație a catenei de bază însăși și rigiditatea geometrică care ține seama de prezența grupelor laterale, iar Privalko și Lipatov [90] formulează o relație destul de simplă între T_g și rigiditatea catenei (σ):

$$T_g = A(\sigma - a) \tag{I.6}$$

unde A și a reprezintă două constante pentru diferite serii de polimeri.

c) *Influența stereoregularității asupra temperaturilor de tranziție sticloasă a polimerilor.* Odată cu apariția catalizatorilor Ziegler-Natta, problema stereospecificității polimerilor a dobîndit o importanță deosebită, iar în ceea ce privește influența tacticității asupra valorilor T_g a polimerilor, s-a constatat că ea este neglijabilă pentru majoritatea polimerilor [75, 91]. În ceea ce privește influența lungimii substituenților s-a observat la poliacrilați și polimetacrilați de alchil că temperatura T_g scade monoton cu creșterea lungimii catenei laterale [92]. Efectele observate au fost corelate cu o „plastifiere internă" [93], adică cu cît crește lungimea catenei laterale, catenele învecinate se vor găsi mai distanțate, mărindu-se astfel volumul liber pentru mișcările catenei de bază.

d) *Efectul diluției interne.* Mai sus s-a arătat că de obicei grupele laterale voluminoase, prin rigiditatea lor, măresc valorile T_g ale polimerilor, totuși nu întotdeauna prezența unor grupe laterale determină o astfel de comportare. Subliniem că în unele cazuri se manifestă în mod accentuat flexibilitatea grupelor laterale.

Efectul diluant al catenelor laterale flexibile se poate explica în esență tot în baza concepției de volum liber, excesul de volum liber creat de catenele laterale flexibile determinînd o mobilitate mărită și deci valori T_g mai mici ale polimerilor.

e) *Influența masei molare asupra T_g.* În ceea ce privește influența masei molare asupra temperaturii T_g a polimerilor, se întîlnesc în literatură două relații fundamentale, una aparținînd lui Fox și Flory [77]:

$$T_g = T_g(\infty) - K_g/\bar{M}_n \tag{I.7a}$$

și, cea formulată de Boyer [7]

$$1/T_g = 1/T_g(\infty) + K^1/\bar{M}_n$$

unde T_g este exprimat în K, $T_g(\infty)$ este valoarea T_g asimptotică, iar K_g și K^1 două constante a căror semnificație depinde de presupunerile făcute privind natura factorilor care guvernează tranziția sticloasă.

Analizînd dependența temperaturilor sticloase ale polimerilor de masa lor molară, Boyer [93] discută amănunțit ecuația generală (I.7a),

în lumina datelor experimentale și subliniază că mărimea K_g este în general constantă numai dacă $M > 10^4$, stabilind corelația empirică între K_g și $T_g(\infty)$ ilustrată în figura I.9.

Ținînd seama de această interdependență, autorul consideră că este mai avantajos să se utilizeze relația sub forma :

$$\log (T_g(\infty) - T_g) = \log K_g - \log \bar{M} \qquad \text{(I. 7b)}$$

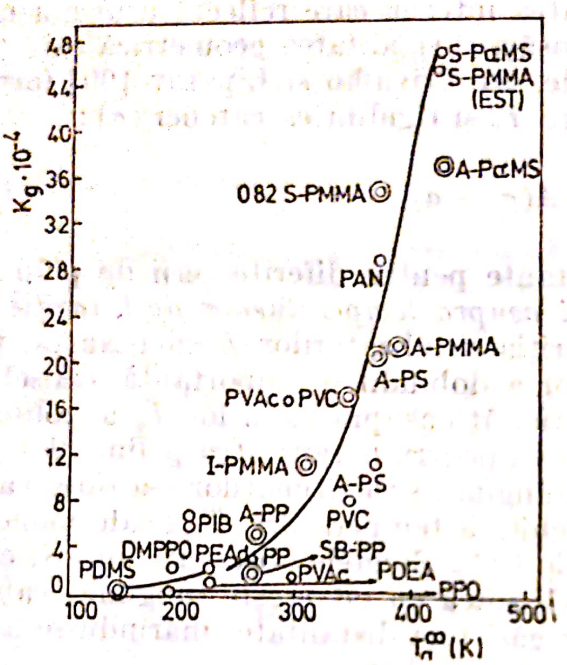


Fig. I.9. — Corelația dintre parametrii K_g și $T_g(\infty)$.

Boyer subliniază totodată că mărimea K_g nu depinde numai de temperatura asimptotică $T_g(\infty)$, ci și de alți factori, cum ar fi polaritatea, simetria și tacticitatea.

f) *Reticularea.* În baza celor mai elementare considerații cinetice s-a dedus că reticularea tinde să scadă mobilitatea segmentelor de catenă și astfel trebuie să mărească temperatura de tranziție sticloasă. Una din primele încercări de corelare a valorilor T_g cu reticularea, aparține lui Fox și Loshaek [81] care au propus relația :

$$T_g = T_g(\infty) - K/\bar{M} + K_x \rho \qquad \text{(I.7}$$

în care ρ reprezintă numărul de reticulări pe gram, iar K_x este o constantă. Această relație este însă valabilă numai pentru mase mari și grade mici de reticulare, ecuații mai precise fiind mult mai complicate.

g) *Compoziția copolimerilor.* În cazul cel mai simplu, tranziția sticloasă a unui copolimer este admisă aditivă ca o medie gravimetrică a tranzițiilor sticloase a celor doi homopolimeri, obținîndu-se pentru un copolimer binar ecuația :

$$A_1 W_1 (T_g - T_{g1}) + A_2 W_2 (T_g - T_{g2}) = 0 \qquad \text{(I.8)}$$

în care A_1 și A_2 sînt două constante, iar W_1 și W_2 fracțiile gravimetrice ale comonomerilor cu temperaturile de tranziție sticloase respective T_{g1} și T_{g2}.

Datele experimentale redate indică însă, fie o abatere pozitivă sau negativă de la liniaritatea prezisă de relaţiile pe bază de aditivitate, fie un maxim sau minim sugerînd că în general $T_{AB} > (T_{AA} + T_{BB})/2$ sau $T_{AB} < (T_{AA} + T_{BB})/2$.

h) *Concentraţia plastifianţilor.* Datorită importanţei tehnologice, efectul diluanţilor (plastifianţilor) asupra polimerilor a fost pe larg studiat [75, 94], stabilindu-se că, în general, încorporarea substanţelor de masă molară mică într-un polimer micşorează temperatura de tranziţie sticloasă a sistemului, efectul fiind explicat în lumina teoriei volumului liber.

I.3.1.5. Prezicerea temperaturii de tranziţie sticloasă pe baza structurii chimice

Au fost propuse numeroase metode pentru prezicerea T_g a polimerilor în baza structurilor chimice [87, 95] şi, în general, aceste metode se bazează pe premisa că unitatea monomeră a polimerului poate fi împărţită în grupe de molecule cu contribuţii ponderale aditive la T_g, independente de natura grupelor vecine, adică:

$$\sum_i s_i T_{gi} = T_g \sum_i s_i$$

în care T_{gi} şi s_i reprezintă respectiv contribuţia la T_g şi ponderea grupelor de molecule i din unitatea monomeră a polimerului. Weyland şi colab. [96] au analizat această corelaţie structură — T_g, folosind diverse presupuneri pentru s_i şi comparînd rezultatele lor cu datele din literatură. Se pare că rezultatele cele mai bune se obţin la aproximarea lui s_i prin numărul de distanţe atomice ale grupelor de molecule din catena principală a polimerilor. A doua corelaţie ce se dovedeşte destul de bună este aceea care consideră s_i proporţional cu masa molară a grupelor de molecule.

I.3.1.6. Relaţii între diferitele temperaturi de tranziţie ale polimerilor

Boyer [7], analizînd problema tranziţiilor în polimeri, subliniază că ambele temperaturi, atît cea de tranziţie sticloasă cît şi de topire, depind în acelaşi mod de factori determinanţi ca: forţele intermoleculare (DEC) şi rigiditatea de catenă (σ), şi propune utilizarea unor relaţii empirice generale de tipul:

$T_t = 2T_g$ pentru polimerii simetrici

$T_t = 1{,}4\ T_g$ pentru polimerii asimetrici

Mai recent, Lee şi Knight [97] reluînd această problemă, ajung la următoarele concluzii pe baza datelor experimentale disponibile:

— nu se poate formula o singură corelaţie cantitativă între T_g şi T_t care să fie valabilă pentru toate clasele de polimeri;

— nu există o diferenţă prea mare între valorile T_g/T_t observate pentru polimerii simetrici şi asimetrici, mediile aritmetice ale acestor rapoarte fiind de 0,63 şi, respectiv, 0,69. Totuşi, se poate afirma că polimerii cu rapoarte sub 0,5 sînt mai degrabă simetrici, în timp ce cei cu rapoarte peste 0,8 asimetrici.

În general concluziile acestui studiu sugerează că din punct de vedere termodinamic sau configurațional, nu este de așteptat o constanță a raportului T_g/T_t pentru diversele clase de polimeri.

1.3.2. Cristalizarea polimerilor

1.3.2.1. Noțiuni generale

Constituția și proprietățile stării cristaline sînt rezultante ale competiției dintre factorii cinetici implicați în transformare și cerințele de echilibru termodinamic [98]. Capacitatea unui polimer de a cristaliza se numește cristalizabilitate, iar cristalinitatea reprezintă cantitatea de fază cristalină existentă într-un polimer. Atunci cînd aceasta din urmă se exprimă prin fracțiunea de material cristalin din cantitatea totală de polimer ea poartă denumirea de grad de cristalinitate [99]. Conceptul de cristalinitate este deci bazat pe modelul bifazic al polimerului cristalin.

Pentru a putea cristaliza, molecula polimeră trebuie să posede o astfel de formă, încît să existe un minim de dificultate la trecerea de la starea dezordonată a soluției sau a topiturii, la aranjamentul ordonat din cristal [100]. Această condiție este îndeplinită de polimerii cu o structură regulată, care pot atinge un grad mare de cristalinitate.

Orice factor care reduce regularitatea catenei sau acționează asupra mobilității ei va reduce viteza de cristalizare și gradul de cristalinitate. Simetria cristalelor este determinată parțial de geometria moleculelor însăși și de natura direcțională a forțelor dintre ele.

1.3.2.2. Stabilitatea termodinamică a cristalelor polimere

Teoria termodinamică a stabilității cristalelor polimere a fost dezvoltată de Fischer, Peterlin și Reinhold [101, 102].

Calculele teoretice demonstrează că densitatea de energie liberă Gibbs prezintă un minim, condiționat de efectele opuse ale energiei superficiale și oscilațiilor catenelor, pentru lungimi mult mai mici, decît lungimea catenei polimere, ceea ce arată că cristalele polimere sînt stabile numai la o anumită valoare a grosimii lor (L) (care corespunde la un număr finit de segmente de catenă ce se află între pliuri). Aceasta demonstrează pe de o parte existența fenomenului de pliere a catenei în interiorul cristalului, iar pe de altă parte arată că numai un număr finit, bine determinat de unități structurale poate intra în perioada de pliere. Se consideră că grosimea cristalului, egală cu perioada de pliere (L), este independentă atît de lungimea unității monomere, cît și de lungimea macromoleculei, ea depinde numai de temperatura de formare a cristalului, presupunere care constituie totuși o aproximație mult prea grosieră, iar Lindenmayer [103] ia în discuție atît imperfecțiunile cristaline, cît și efectul distribuției masei molare.

1.3.2.3. Teorii cinetice ale cristalizării polimerilor

Conform teoriilor cinetice ale cristalizării, dezvoltarea fazei cristaline are loc în două stadii: formarea germenilor care poate decurge omogen sau eterogen și creșterea acestora, iar în principiu nu există o deosebire esențială între cele două stadii.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă mărimile care determină stabilitatea termodinamică a fazei cristaline depind mai ales de caracteristicile macromoleculei şi de temperatura de cristalizare, curbele cinetice sînt puternic influenţate de un număr mare de parametri dintre care amintim [104]: temperatura la care se află topitura sau soluţia din care are loc cristalizarea, viteza de încălzire şi cea de răcire, gradul de subrăcire, concentraţia soluţiei etc.

Schimbarea formei curbelor cinetice este o consecinţă a influenţei acestor factori, atît asupra stadiului de formare a germenilor, cît şi asupra celui de creştere a lor, de aceea este foarte dificil să se prezinte o tratare teoretică unică care să cuprindă toate aspectele cinetice ale cristalizării.

Cinetica cristalizării polimerilor din soluţii foarte diluate [105]. În soluţii foarte diluate şi în solvenţi buni, macromoleculele se găsesc izolate una faţă de alta, de aceea nucleul primar va fi de obicei format dintr-o singură macromoleculă cu catenă pliată. Dezvoltarea fazei cristaline are loc numai pe seama nucleelor primare care au atins o anumită dimensiune minimă, numită dimensiune critică, aşa că procesul va fi caracterizat de o barieră energetică.

Pentru a deduce o expresie pentru viteza de nucleere se calculează, în ipoteza stării de tranziţie, diferenţa dintre viteza de adăugare şi de extracţie a unui segment de catenă de la suprafaţa cristalului, obţinîndu-se în final expresia:

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\frac{\Delta H^{\neq}_{r,p}}{RT} - \frac{\alpha T_t^2}{RT(\Delta T)^2(\Delta H_t)^2} \qquad (I.9)$$

în care $I = \frac{dN}{dt}$ reprezintă viteza de formare a noilor nuclee; $I_0 = \frac{k_B T}{h} n_0 \exp(\Delta S^{\neq}/R)$ factorul preexponenţial cu n_0 numărul de molecule de polimer pe unitate de volum al soluţiei, iar $\frac{k_B T}{h}$ factorul de frecvenţă universal din teoria stării de tranziţie; $\Delta H^{\neq}$ şi $\Delta S^{\neq}$ entalpia şi respectiv entropia de activare pentru o moleculă de polimer care formează un nou pliu şi α un factor care depinde de energiile superficiale ale moleculei.

Se poate deci afirma că viteza de nucleere este cu atît mai mare, cu cît temperatura de cristalizare este mai mică, iar căldura de topire ΔH_t şi subrăcirea $\Delta T = T - T_t$ mai mari.

După ce s-a format un nucleu stabil, el continuă să crească pînă la consumarea moleculei de polimer. Perioada de pliere în timpul creşterii cristalului variază foarte puţin faţă de cea a nucleului critic [105, 106] şi practic este independentă de masa molară şi concentraţia soluţiei.

Viteza generală de creştere a unui cristal ascultă de legea exponenţială simplă de tipul:

$$W_{cr} = k_n t^n \qquad (I.10)$$

în care k_n reprezintă constanta de viteză respectivă.

Dacă soluţia este foarte diluată, timpul de creştere al cristalului este foarte mic în comparaţie cu timpul de formare al nucleului critic, iar $n = 1$. Nucleele sporadice prezintă o creştere bidimensională caracterizată prin $n = 3$. Din izotermele de cristalizare care exprimă dependenţa vitezei de creştere de timp se pot deduce valorile n şi k_n care dau informaţii asupra modului de creştere a cristalului. Valoarea lui n depinde de numărul de

Scanned with OKEN Scanner

direcţii în care creşte cristalul la care se adaugă o unitate pentru dependenţa de timp. Cu avansarea cristalizării procesele de difuzie devin importante, iar n scade, tinzînd către zero.

Cinetica cristalizării polimerilor din soluţii concentrate şi din topitură. Tratările teoretice privind cinetica cristalizării din soluţii concentrate sau din topitură constituie fie o dezvoltare a teoriilor cristalizării din soluţii diluate, fie teorii specifice.

La temperaturi de cristalizare apropiate de cea de topire, nucleerea poate decurge staţionar, în timp ce la temperaturi de cristalizare aflate mult sub cea de topire, nucleerea nu va mai putea atinge condiţii de staţionaritate, iar nucleul critic va avea dimensiuni minime [107].

Deoarece la subrăciri puternice nucleele prezintă dimensiuni mici, cristalizarea va decurge rapid, formîndu-se o structură granulară foarte fină, denumită „distrugere nucleativă", iar aceasta determină formarea sticlelor polimere.

În soluţii concentrate, nucleul critic poate fi format în mai multe stadii succesive, rezultînd „terase" cu înălţime constantă, egală cu perioada de pliere; se observă în acest caz o influenţă mai mare a masei molare şi a neregularităţii structurale.

Creşterea sferolitelor se tratează de obicei ca o nucleere secundară pe suprafaţa cristalitelor deja existente. În tabelul (I.2) sînt sumarizate expresiile legilor de viteză pentru creştere, implicînd nucleele tip „snop" sau cu catene pliate, coerente sau incoerente, coeficientul de temperatură fiind de obicei negativ.

Legea vitezei de creştere radială $(\Delta T)^{+1}$ se găseşte atunci cînd nucleul secundar nu are dimensiuni variabile, adică poate fi privit ca zerodimensional. Legea $(\Delta T)^{-1}$ este tipică pentru nucleul superficial cu o dimensiune fixă şi două variabile, adică pentru nucleul bidimensional.

Viteza de creştere de tipul $(\Delta T)^{-2}$ este specifică unui model în care toate cele trei dimensiuni sînt variabile. Un astfel de nucleu se poate forma dacă moleculele polimere sînt dispuse necoliniar faţă de moleculele din substratul de polimer, rezultînd interfeţe.

Legea de creştere $(\Delta T)^{-1}$ pentru nuclee coerente cu catenă pliată se găseşte în cazul polimerilor liniari cu grupe laterale puţin voluminoase.

Creşterea nesferolitică, fără pliere şi fără structură lamelară se întîlneşte în cazul stărilor înalt orientate şi în cazul cristalizării rapide la subrăciri moderate.

Trebuie subliniat totuşi că în baza analizei datelor experimentale este foarte greu să se distingă net între diferitele legi de viteză [108].

I.3.2.4. Rolul energiilor libere superficiale

Energia liberă superficială este un parametru ce influenţează puternic atît stabilitatea fazei cristaline, cît şi viteza ei de formare. Deoarece natura suprafeţelor în cristal poate fi diferită, se deosebesc două tipuri de energii libere superficiale.

a) Energia liberă superficială laterală (σ_1) care caracterizează forţele fizice slabe prin care sînt unite moleculele pe feţele laterale ale cristalului şi care depinde de căldura de topire.

b) Energia liberă superficială pentru suprafeţele bazale (capetele) ale cristalului (σ_c), care variază în funcţie de tipul nucleului, avînd o valoare destul de ridicată datorită variaţiilor de densitate.

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL I.2

Legile de viteză pentru creşterea sferolitelor

Model	$\ln I/I_0$	Tipul legii cinetice	Observaţii
I. Modele de nuclee coerente			
cu catenă pliată, bidimensional	$-\frac{\Delta H^*}{k_B T} - \frac{4b\,\sigma_c\sigma_1}{\Delta G_v\, k_B\, T}$	$(\Delta T)^{-1}$	Caracteristică unei sferolite lamelare tipice
tip „snop", bidimensional	$-\frac{\Delta H^*}{k_B T} - \frac{4b\,\sigma_c\sigma_1}{\Delta G_v\, k_B\, T}$	$(\Delta T)^{-1}$	Nu se obţin sferolite lamelare, ci microcristale nesferice
II. Modele de nuclee superficiale incoerente			
cu catenă pliată, tridimensional	$-\frac{\Delta H^*}{k_B T} - \frac{32\,\sigma_c(\sigma_1 - \delta/2)\,\sigma_1}{\Delta G_v^2\, k_B T}$	$(\Delta T^{-2}$	Se obţin sferolite lamelare modificate
cu catenă pliată, bidimensional	$-\frac{\Delta H^*}{k_B T} - \frac{4b\,\sigma_c\sigma_1}{\Delta G_v\, k_B T}$	$(\Delta T)^{-1}$	Raza creşte discontinuu spasmotic
tip „snop" tridimensional	$-\frac{\Delta H^*}{k_B T} - \frac{32\,\sigma_c(\sigma_1 - \delta/2)\,\sigma_1}{\Delta G_v^2\, k_B T}$	$(\Delta T)^{-2}$	Se pot obţine sferolite microcristaline nelamelare
tip „snop" bidimensional	$-\frac{\Delta H^*}{k_B T} - \frac{4b\,\sigma_c\sigma_1}{\Delta G_v\, k_B T}$	$(\Delta T)^{-1}$	

$\Delta G_v = (\Delta H_t\, \Delta T)/T_t)\,(T/T_t)$; δ este un paremtru ce ţine seama de interacţiunea nucleului superficial cu substratul lamelar. Cînd $\delta = 0$ nu există interacţiune între cele două elemente; în general

$$\sigma_{interfacial} = \sigma_{substrat} - \delta + \sigma_{nucleu}$$

$\sigma_{interfacial}$ este energia liberă interfacială totală dintre nucleu şi lamela la care se ataşează, $\sigma_{substrat}$ referindu-se la lamela substrat; ΔG_v se referă la unitate de volum.

Testele cele mai convenabile pentru legile de creştere se obţin prin reprezentarea grafică ($\log I + \Delta G_{WLF}/RT$) funcţie de $1/T^2(\Delta T)$ sau $1/T^3(\Delta T)^2$ etc., unde $\Delta G_{WLF}/RT \cong (2{,}303 C_1 C_2)/(C_2 + T - T_g)$ conform relaţiei empirice a lui Williams-Landell şi Ferry (WLF); ΔG_{WLF} se referă la unitatea de suprafaţă.

I.3.2.5. Cinetica creşterii fazei cristaline după Mandelkern

Mandelkern [108] prezintă o altă tratare teoretică a dezvoltării fazei cristaline în polimer, ajungînd la o expresie de tipul ecuaţiei lui Avrami [109]: $-\ln(1-\alpha) = k_n t^n$

$$-\ln \frac{1}{1 - \frac{x}{1 - \lambda(\infty)}} = \frac{1}{1 - \lambda(\infty)}\, k_n\, t^n \qquad (I.11)$$

unde x reprezintă fracția de masă transformată, $(1-\lambda_\infty)$ fracția de polimer cristalizată la sfîrșitul procesului, k_n o constantă de viteză dependentă de forma cristalului și densitățile fracțiunii lichide și cristaline iar α gradul de transformare. Constanta k_n înglobează atît viteza de creștere a sferolitelor, cît și constantele specifice vitezei de nucleere.

Valoarea exponentului n din relația (I.11) dă indicații asupra tipului de nucleere și de creștere (vezi tabelul I.3).

TABELUL I.3

Valorile exponentului n din ecuația Avrami pentru diferite tipuri de nucleere și creștere

n	Tipul nucleerii	Tipul creșterii
$4 = 3+1$	Nuclee sporadice $n_0 \sim t$	Creștere sferolitică tridimensională
$3 = 3+0$	Nuclee instantanee	Creștere sferolitică tridimensională
$3 = 2+1$	Nuclee sporadice	Creștere tip disc bidimensională
$2 = 2+0$	Nuclee instantanee	Creștere tip disc bidimensională
$2 = 1+1$	Nuclee sporadice	Creștere tip baghetă unidimensională
$1 = 1+0$	Nuclee instantanee	Creștere tip baghetă unidimensională
5/2, 3/2	Nucleere omogenă	Creștere controlată de difuzie
$3 \leqslant n \leqslant 4$	Nucleere eterogenă	Creștere tridimensională
$2 \leqslant n \leqslant 3$	Nucleere eterogenă	Creștere bidimensională
$1 \leqslant n \leqslant 2$	Nucleere eterogenă	Creștere unidimensională

Izotermele de cristalizare pot fi exprimate în mărimi direct măsurabile experimental prin modificări adecvate ale ecuației (I.11) Astfel, de exemplu, pentru cazul cînd se măsoară volumul specific se poate formula :

$$\ln \frac{V_\infty - V_t}{V_\infty - V_0} = -\frac{1}{1-\lambda(\infty)} k_n t^n \qquad \text{(I.11a)}$$

unde V_0 este volumul inițial (la $t = 0$) al topiturii, V_∞ volumul final, iar V_t este volumul la timpul t, așa că ecuația poate fi utilizată în studii dilatometrice.

Experimental s-a arătat că ecuația Avrami se aplică numai pentru stadiile inițiale ale cristalizării. S-a încercat modificarea ecuației Avrami, considerînd fie că procesul primar de cristalizare este urmat de o cristalizare secundară concurentă sau consecutivă [110], fie că procesul de cristalizare are loc în trei stadii pentru care se aplică analiza de regresie utilizînd funcții de tip exponențial.

I.3.2.6. Influența compoziției chimice asupra cristalizării

Natura cristalelor polimere poate fi profund afectată de cantități mici de constituenți (comonomeri, stereoizomeri, ramificații, capete de catenă etc.). De obicei ele joacă același rol ca și impuritățile și componen-

ţii necristalizabili, influenţînd atît natura stadiului de nucleere, cît şi a celui de creştere. Datorită sensibilităţii mari a cineticii de cristalizare faţă de cantităţile mici de defecte, curbele cinetice pot fi utilizate pentru detectarea acestora.

1.3.2.7. Influenţa naturii solventului şi a concentraţiei soluţiei

În cursul cristalizării, solventul este eliminat din fibrilele în creştere, el acţionînd ca o impuritate, mărind proporţia regiunilor amorfe. La concentraţii mai mari de solvent, creşterea cristalelor nu mai este coerentă, iar unităţile cristaline vor rămîne separate între ele, chiar atunci cînd s-a terminat cristalizarea. Plastifiantul acţionează ca un solvent cu solubilitate scăzută, iar agentul de umflare se acumulează pe suprafaţa sferolitelor şi măreşte viteza de creştere.

Dacă concentraţia polimerului este mare, izotermele de cristalizare teoretice concordă destul de bine cu cele experimentale, însă cu scăderea concentraţiei apar discrepanţe mari chiar în stadiile iniţiale ale cristalizării.

1.3.2.8. Efectul masei molare

La temperaturi de cristalizare situate imediat sub temperatura de topire, domeniul în care factorii termodinamici controlează viteza de nucleere, viteza de cristalizare este independentă de masa molară. S-a constatat însă că în alte condiţii, fracţiunile cu masă molară mai mică cristalizează mai rapid [111], viteza de cristalizare şi gradul de cristalinitate scăzînd cu creşterea masei molare [112].

1.3.2.9. Efectul temperaturii şi presiunii asupra cristalizării

Cristalizarea nu poate avea loc deasupra temperaturii de topire din cauza factorilor termodinamici nefavorabili, iar sub T_g, din cauza restricţiilor cinetice, catenele fiind imobilizate. Între aceste două temperaturi, viteza de cristalizare prezintă un maxim. Dacă însă această viteză maximă de cristalizare este mai mică decît viteza de răcire, atunci polimerul se obţine în stare sticloasă. Presiunea, favorizînd orientarea macromoleculelor, poate mări cristalinitatea prin inducerea acesteia [113]. S-a constatat că, în general viteza de cristalizare creşte cu gradul de orientare [114].

Ţinîndu-se seama de insuficienţele teoriilor de cristalizare şi de neconcordanţele cu datele experimentale, dezvoltări ulterioare ale teoriei cristalizării polimerilor s-au bazat pe postularea unor noi modele (modelul bifazic [115], modele pentru faza amorfă [116]), considerarea dispunerii secvenţiale [117] (nu segmentală) sau a unor domenii macromoleculare cu grade diferite de ordine.

Alte studii propun luarea în considerare a modificărilor factorului entropic datorită cristalizării intramoleculare [118], precum şi înlăturarea restricţiei privind masa molară infinită [119] sau încearcă să ţină seama de natura suprafeţei de pliere [170].

Scanned with OKEN Scanner

I.3.3. Aspecte teoretice ale topirii polimerilor

I.3.3.1. Generalităţi

Prezentarea topirii polimerilor ca o tranziţie reversibilă nu este corectă, deoarece energia liberă Gibbs de topire va fi diferită de zero datorită contribuţiilor energiilor libere superficiale ale cristalelor. Prin urmare relaţia oferită de termodinamică $T_t = \Delta H_t/\Delta S_t$ este corectă numai pentru condiţii de echilibru, astfel că ea defineşte de fapt o temperatură de echilibru a topirii, T_t^0.

Pentru evaluarea temperaturii de echilibru a topirii s-au recomandat mai multe metode de extrapolare, iar una dintre acestea se bazează pe faptul că, topirea fiind un proces de neechilibru, temperatura T_t va fi puternic dependentă de temperatura de cristalizare T_c, între cele două mărimi existînd o dependenţă liniară, după cum rezultă din figura I.10 [121].

S-au propus şi diferite relaţii empirice pentru evaluarea temperaturii T_t^0 [122].

Una dintre particularităţile de bază ale topirii polimerilor amorfo-cristalini o reprezintă topirea interfacială sau pretopirea, care constă în îngroşarea regiunilor dezordonate dintre cristale cu creşterea temperaturii. Aceasta înseamnă că topirea începe la suprafaţa cristalului şi mult sub temperatura de echilibru. Pretopirea este însoţită de modificări ale entropiei configuraţionale care se manifestă prin schimbări ale proprietăţilor polimerului, ce pot fi puse în evidenţă prin măsurători de volum şi călduri specifice, difracţie de raze X, RMN etc. Aceste variaţii sînt similare cu cele observate la procesele de relaxare de tip α, astfel că fenomenele de pretopire pot fi confundate cu tranziţii de ordin II.

Prin tratamente termice sau procedee de preparare adecvate, pot fi controlate perfecţiunea şi morfologia cristalelor, iar caracteristicile termo-

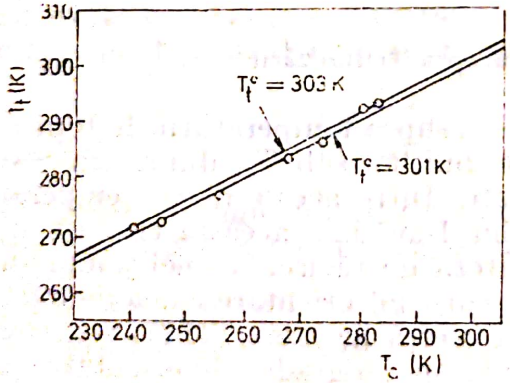


Fig. I.10. — Efectul temperaturii de cristalizare asupra topirii *trans*-1,4-poliizopropenului.

dinamice sau cinetice ale topirii vor fi influenţate de un număr mare de factori, care pot fi grupaţi în : a) factori structurali şi b) factori morfologici, legaţi de condiţiile de cristalizare.

Factorii structurali cei mai importanţi sînt [123] : forţele intermoleculare exprimate prin energia de coeziune, flexibilitatea catenei şi forma macromoleculei [124]. Ei acţionează mai ales asupra punctelor şi căldurilor de topire.

Dintre factorii morfologici se pot cita : perfecţiunea cristalelor, procentul de cristalinitate, mărimea şi distribuţia cristalelor [125].

Analiza datelor experimentale privind punctele de topire ale polimerilor, conduc la următoarele concluzii :

1) În cazul polimerilor aciclici, liniari inserarea în catenă a unei grupe uree, amidă, uretan, sulfonamidă şi sulfonă duce la o mărire, în timp ce grupele ester, eter, fosfat, —NR—, siloxan, —S—S—, tioamide şi tiouree, la o scădere a punctelor de topire. Primele măresc energia de coeziune, iar ultimele favorizează posibilitatea rotaţiei în jurul legăturilor.

2) Cu creşterea numărului grupelor metilenice, punctele de topire converg către aceeaşi limită pentru serii mult diferite chimic. Între primul şi cel de-al doilea membru al seriei se înregistrează frecvent anomalii.

3) Legăturile duble rigidizează catena şi în consecinţă ar trebui să ducă la o creştere a punctelor de topire. Concomitent, însă, se măreşte posibilitatea rotaţiei în jurul legăturilor simple, adiacente dublei legături de aceea mulţi polimeri cu duble legături în catenă manifestă proprietăţi tipice elastomerilor.

4) Orice grupare ciclică (aromatică, hidroaromatică, sau heterociclică) introdusă în catenă duce la o creştere marcantă a punctelor de topire. Creşterea este mai pronunţată cînd ciclurile sînt legate în para. Ea se datoreşte restricţiilor în modificarea conformaţiei şi nu unei creşteri a coeziunii [126].

5) Neregularităţile structurale ale catenei duc la o micşorare accentuată a punctelor de topire datorită impedimentelor ce se introduc în dezvoltarea cristalinităţii. Ca neregularităţi se pot cita : capetele de catenă, ramificaţii, structuri cap-cap, coadă-coadă, defecte de tacticitate etc.

6) A lega dependenţa punctelor de topire numai de natura şi concentraţia comonomerilor este complet hazardată, deoarece pe lîngă aceşti doi parametri intervine un al treilea de o importanţă şi mai mare, şi anume dispunerea unităţilor structurale constituente. Numai în cazul copolimerilor amorfi se poate spune fără rezerve că, în general, proprietăţile lor sînt intermediare între cele ale homopolimerilor.

I.3.3.2. Tratarea teoretică a fenomenului de topire

Odată cu dezvoltarea teoriei termodinamicii statistice pe baza modelului cvasireţelei lichide [127], au apărut diferite formulări ale cristalizării şi topirii polimerilor [128], cea mai completă teorie fiind cea dată de Flory [129] care ia în considerare şi neregularităţile din structura catenei. Meritul teoriei constă în stabilirea unor relaţii pentru dependenţa punctului de topire de masa molară (în domeniul maselor molare mici), de concentraţia capetelor de catenă, a diluentului sau a comonomerului şi mai ales în demonstrarea existenţei intervalului de topire, care se lărgeşte pe măsură ce creşte concentraţia diluentului. Diluentul este aici identificat şi cu capetele de catenă, neregularităţi structurale, comonomer etc.

Pe baza ecuaţiilor stabilite se pot trage următoarele concluzii : depresiunea punctului de topire şi a intervalului de topire cresc odată cu scăderea masei molare şi cu creşterea concentraţiei defectelor sau a comonomerului şi cu scăderea gradului de cristalinitate şi a grosimii lamelei. Polimerii ramificaţi şi copolimerii prezintă intervale de topire mult mai largi decît homopolimerii [130]. Copolimerii bloc au puncte de topire mai ridicate decît cei statistici [131]. În general, copolimerii prezintă frecvent

abateri de la regularităţile stabilite teoretic deoarece pot prezenta fie diagrame de topire cu eutectic [132], fie cocristalizează [133]. Studiile mai recente asupra topirii polimerilor aduc în discuţie şi termenul entropic. Astfel Tsujita, Nose şi Hata [134] au arătat că entropia de topire se datoreşte următoarelor contribuţii : entropia de dezorientare, cea conformaţională, şi cea datorată schimbărilor de volum prin topire. Ewers, Zachmann şi Peterlin [135], ţinînd seama de natura stratului superficial care determină contribuţia entropică, sugerează că, cristalele cu catena extinsă sînt mai stabile decît cele cu catenă pliată. Introducerea contribuţiilor entropice datorate stratului superficial duce la obţinerea unei mai bune concordanţe cu datele experimentale.

1.4. Modificările chimice ale polimerilor sub acţiunea factorului termic

Pentru a defini comportarea unui polimer sub acţiunea temperaturii se folosesc diferite noţiuni ca : stabilitate termică sau termostabilitate, termorezistenţă distructivă, rezistenţă la căldură, degradare termică sau termooxidativă, temperatura de lucru sau de exploatare, iar în cele ce urmează vom încerca să definim aceste noţiuni.

1.4.1. Stabilitatea termică

Termenii de stabilitate termică, termostabilitate şi termorezistenţă distructivă sînt identici şi desemnează rezistenţa la temperatură a polimerilor şi materialelor polimere în timp şi în diferite medii. Dacă aprecierea stabilităţii termice se face în vid sau mediu inert, atunci distrucţia sau descompunerea este termică, iar dacă se lucrează în oxigen sau aer, ea este termooxidativă. Stabilitatea termică se determină de obicei din colorarea polimerului sau prin pierderea în greutate în timpul procesului de încălzire şi prin temperatura la care începe descompunerea intensivă a polimerului. Subliniem însă că pentru determinarea stabilităţii termice a materialelor polimere nu este suficientă numai determinarea pierderii în greutate (vezi şi paragraful referitor la stabilitatea termică de la capitolul termogravimetrie).

În condiţiile de exploatare trebuie urmărite şi alte proprietăţi (electrice, mecanice), iar pentru caracterizarea acestora se folosesc noţiunile de termorezistenţă şi temperatura de lucru.

Determinarea termostabilităţii are o mare importanţă pentru toate clasele de polimeri, atît în vederea alegerii regimului de prelucrare, care trebuie să se situeze între temperatura de curgere şi cea de descompunere, cît şi pentru stabilirea temperaturii la care pot fi utilizate produsele obţinute din diferiţi polimeri.

Stabilitatea termică se poate aprecia din tăria legăturilor chimice care depinde de natura atomilor, de polaritatea legăturii şi de gradul de cristalinitate şi de reticulare.

Efectul substituenţilor. Atît grupările acceptoare de electroni, cît şi cele donoare, atunci cînd sînt introduse în catena principală micşorează

stabilitatea termică, scăderea fiind mai mică în cazul grupelor electronodonoare [136]. Dacă aceste grupări intră în catenele laterale (celuloză modificată) [137], efectul este diferit, grupele atrăgătoare de electroni măresc termostabilitatea, pe cînd cele electronodonoare o micşorează.

Gradul de cristalinitate măreşte de obicei stabilitatea termică a probelor care se descompun înainte sau chiar în cursul topirii. Dacă temperatura de descompunere termică este mult superioară celei de topire, efectul este mult mai mic.

Reticularea, existentă în probe înainte de a fi supuse tratamentului termic, măreşte stabilitatea termică. Uneori creşterile sînt numai aparente deoarece, proba fiind mai compactă, este îngreunată eliminarea produşilor volatili. Cînd reticularea este o consecinţă a reacţiilor de descompunere termică, ea este datorată reacţiilor de transfer de lanţ intermolecular, reducînd acurateţea determinărilor de termostabilitate.

Efectul ingredientelor şi impurităţilor. În urma reacţiilor de polimerizare, în compoziţia unui polimer pot fi încorporate diferite substanţe care afectează proprietăţile sale.

Monomerii şi solvenţii reziduali micşorează proprietăţile mecanice şi termice, înrăutăţesc stabilitatea culorii, conferă mirosuri neplăcute (stiren, esteri acrilici) şi măresc toxicitatea (izocianaţii, cloracrilaţi, vinil carbazol).

Apa poate produce efecte secundare nedorite (volatilizări), reduce stabilitatea dimensională şi favorizează degradarea hidrolitică.

Resturile de catalizatori, iniţiatori şi agenţi activi de suprafaţă, precum şi produşii lor de descompunere, care în cele mai multe cazuri sînt peroxizi şi metale tranziţionale, duc la scăderea pronunţată a stabilităţii termice.

Efectul stabilizatorilor. Din punct de vedere termodinamic, un polimer este stabil termic dacă prezintă legături chimice puternice sau dacă este stabilizat prin introducerea unor astfel de legături. Din punct de vedere cinetic, un polimer este cu atît mai stabil la atacul termic sau termoxidativ, cu cît aceste procese decurg cu o viteză mai mică [138].

Stabilitatea termică, privită din punct de vedere termodinamic, poate fi îmbunătăţită prin reacţii de sinteză convenabile sau prin tratarea ulterioară a polimerilor. Stabilitatea termică cinetică poate fi îmbunătăţită prin adaos de stabilizatori care micşorează real sau aparent viteza descompunerii termice. În funcţie de efectul lor se pot folosi stabilizatori, antioxidanţi şi absorberi de UV.

Celelalte ingrediente introduse în produsele polimere influenţează mai degrabă asupra prelucrabilităţii decît asupra stabilităţii termice.

I.4.2. Termorezistenţa

Această proprietate caracterizează stabilitatea dimensională, a formei unui material plastic sub acţiunea temperaturii şi rezistenţa lui în cursul încălzirii sub sarcină [139]. Atît materialele plastice cît şi polimerii puri se caracterizează din punctul de vedere al termorezistenţei cu ajutorul curbelor termomecanice [140]. Pentru materialele termoplastice, termorezistenţa este egală sau puţin inferioară temperaturii de curgere. Pentru materialele termoreactive, termorezistenţa este funcţie de structura lor

Scanned with OKEN Scanner

chimică şi mai ales de gradul de reticulare. Cînd reticularea este avansată, termorezistenţa se determină din temperatura la care începe distrucţia termică.

1.4.3. Temperatura de lucru sau de exploatare

Această noţiune se întîlneşte mai mult în literatura tehnică. Prin ea se înţelege temperatura maximă la care proprietăţile de bază ale unui produs finit nu se modifică în cursul utilizării. Termenul se referă numai la produsele finite nu şi la polimerii iniţiali. Temperatura de lucru este dependentă de: grosimea materialului, porozitate, metoda de prelucrare, prezenţa sau absenţa contactului direct cu mediul înconjurător etc. Temperatura de lucru se determină prin măsurarea modificărilor în timp ale proprietăţilor probei la o temperatură şi o grosime dată. Ca valoare ea este de regulă ceva mai mare decît termorezistenţa, iar pentru polimerii termoreactivi constituie o măsură a stabilităţii termice.

Asupra termorezistenţei şi temperaturii de lucru o mare influenţă o au adaosurile de plastifiant, stabilizatori, materiale de umplutură, agenţi de reticulare şi de spumare, lubrefianţi, agenţi antistatici, bioacizi, adaosuri pentru descreşterea inflamabilităţii, coloranţi etc.

Toate noţiunile definite mai sus se referă la condiţii statice de încălzire, în condiţii dinamice (cu gradient de temperatură) definirea acestor mărimi este mult mai dificilă [141].

BIBLIOGRAFIE

1. R. Hosemann, *J. Polym. Sci.*, **C-20**, 1 (1967); *Polymer*, **3**, 349 (1962).
2. H. F. Mark, „Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Wiley and Sons, New York, vol. 13, 1970, p. 123–127.
3. R. Deanin, „Polymers: Structure, Properties and Applications" Cohners, Boston, 1973, p. 351.
4. B. Wunderlich, *J. Polym. Sci. Symposium*, **43**, 29 (1973).
5. C. D. Wignall, C. W. Langman, *J. Macromol. Sci*, **B-12**, 99 (1976).
6. L.R.G. Treloar, „The Physics of Rubber Elasticity", Oxford Univ. Press, London, 1958.
7. R. F. Boyer, *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 1303 (1963).
8. V. A. Kargin, G. L. Slonimskii, „Kratkie ocerki po fiziko-himia polimerov", Izd. „Himia" Moskva, 1967 p. 28; *Pure and Appl. Chem.* **16**, 303 (1968).
9. S.A. Arzhakov, V.A. Kabanov, *Visokomol. Soedn.*, **B-13**, 318 (1971); **A-15**, 1154 (1973).
10. G.S. Y. Yeh, *J. Macromol. Sci.* **B-6**, 451 (1972); **B-7**, 729 (1973).
11. I.J. Klement, .P.H. Geil, *J. Macromol. Sci.* **B-5**, 505(1971); P.H. Geil, *Polym. Preprints*, **15**, 35 (1974); *J. Macromol. Sci.* **B-12**, 173 (1976).
12. V.I. Bakicev, *Visokomol. Soedn.*, **A-17**, 204 (1975).
13. A. Tager, „Physical Chemistry of Polymers", Mir Publishers, Moscow, 1962, p. 145.
14. G. Lieser, E. W. Fischer, K. Ibel, *J. Polym. Sci., Letters*, **13**, 39 (1975).
15. V.A. Kargin, A. I. Kitoygorovsky, G. L. Slonimsky, *Kolloidn. Zh.*, **19**, 131 (1957); N. F. Bakeev, *Zh. Vses. Khim. Obschestva im. D. I. Mendeleeva*, **9**, 630 (1966).

16. R.E. Robertson, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1575 (1965); V.A. Kargin, G. L. Slonimsky, „Encycl. Polym. Sci. Technol", vol. 8, Interscience Publ., New York, 1968, p. 445.
17. P.H. Till, *J. Polym. Sci.*, **24**, 301 (1957).
18. A. Keller, *Phil. Mag.*, **2**, 1171 (1957).
19. E.W. Fischer, *Z. Naturforsch.*, **12 A**, 753 (1957).
20. B. Wunderlich, E.A. James, T. W. Shu, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, 2759 (1964).
21. D.C. Bassett, F.C. Frank, A. Keller, *Phil. Mag.*, **8**, 1753 (1963); D.A. Blackadder, *J. Macromol. Sci.*, **C-1**, 300 (1967).
22. R.A. Fava, *J. Polym. Sci., Macromol. Revs.*, **D-5**, 1 (1971).
23. C. Price, P. A. Harris, T. J. Holton, R.B. Stubberfield, *Polymer*, **16**, 69 (1975).
24. J.A. Sauer, G. C. Richardson, D.R. Morrow, *J. Macromol. Sci.* **C-9**, 149 (1973); F.C. Frank, *Discuss. Faraday Soc.*, **5**, 48 (1949).
25. D.J. Blundell, A. Keller, A.J. Kovacs, *J. Polym. Sci.*, **B-4**, 481 (1966); W.D. Niegisch, R.P. Swan, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1906 (1960).
26. E.W. Fischer, R. Lorenz, *Kolloid. Z.*, **189**, 97 (1963); E.W. Fischer, G.F. Schmidt, *Angew. Chem.*, **74**, 551 (1962).
27. P.J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 2857 (1962).
28. F.C. Frank, „Growth and Perfection of Crystals", Wiley and Sons, New York, 1958, p. 529.
29. D.A. Blackadder, T.L. Roberts, *Makromol. Chem.*, **126**, 116 (1969).
30. A. Peterlin, G. Meinel, *J. Polym. Sci.*, **B-3**, 1059 (1965); A. Peterlin, G. Meinel, H. G. Olf, *J. Polym. Sci.*, **B-4**, 399 (1966).
31. M.I. Bank, G. Krim, *J. Appl. Phys.*, **38**, 495 (1968); *40*, 4248 (1969).
32. A. Keller, D.J. Priest, *J. Macromol. Sci.*, **B-2**, 479 (1968).
33. D.C. Bassett, *Phil. Mag.*, **10**, 595 (1964); **12**, 907 (1965).
34. T. Wiliams, D. J. Blundell, A. Keller, I.M. Ward, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, 1613 (1968); I. M. Ward, T. Wiliams, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, 1585 (1969).
35. A. Keller, A.O'Connor, *Polymer.*, **1**, 163 (1960).
36. W. Kern, J. Davidovits, K. J. Rauterkus, G. F. Schmidt, *Makromol. Chem.*, **43**, 106 (1961).
37. H. Zahn, W. Pieper, *Kolloid. Z.*, **180**, 97 (1962).
38. F.J. Balta Calleja, A. Keller, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, 2151, 2171 (1964).
39. V.F. Holland, P. H. Lindenmayer, *J. Polym. Sci.*, **57**, 589 (1962); M. Kejiman, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, 1255 (1968).
40. P.H. Lindenmayer, *J. Polym. Sci.*, **C-20**, 145 (1967).
41. B.G. Ranby, F.E. Morehead, N.M. Walter, *J. Polym. Sci.*, **44**, 349 (1960); D.C. Bassett, F.C. Frank, A. Keller, *Nature*, **184**, 810 (1959); W.O. Statton, P.H. Geil, *J. Appl. Polym. Sci.*, **3**, 357 (1960).
42. R. Eppe, E. W. Fischer, H.A. Stuart, *J. Polym. Sci.*, **34**, 721 (1959).
43. R.F. Anderson, *J. Polym. Sci.*, **C-8**, 275 (1965).
44. H. Staudinger, R. Signer, *Z. Krist.*, **70**, 193 (1929).
45. G.M. Gray, „Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals", Academic Press, London, 1962; R. S. Bradley, *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 881 (1933).
46. P. Ingram, A. Peterlin, „Encycl. Polym. Sci. Technol.", Wiley and Sons, New York, vol. 9, p. 230; R.M. Gohil, H. D. Patat, *Europ. Polym.*, **12**, 477(1976); G. C. Claver Jr. R. Buchdal, R.L. Miller, *J. Polym. Sci.*, **20**, 202 (1956); H.D. Keith, *Kolloid. Z.*, **231**, 421 (1969).
47. A. Keller „The Crystallinity of High Polymer", cap. 10, p. 332, in „Fiber Structure", Editor J.W.S. Hearle, Butterworths, London, 1963.
48. R. Miller „Crystalline Olefin Polymers", Interscience Publ. Wiley and Sons, New York, 1965
49. T. Kawai, T. Matsumoto, *Makromol. Chem.*, **115**, 287 (1968).
50. A. Sharples, „Polymer Science", Ed. A.D. Jenkins, North Holland Publ. Comp., 1962; „Introduction to Polymer Crystallization", Arnold, London, 1966.

Scanned with OKEN Scanner

51. H.D. Keith, F. D. Padden, R.G. Vadimsky, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, 267 (1966); *J. Appl. Phys.*, **37**, 4027 (1966).
52. H. B. von der Heijde, *Nature*, **199**, 798 (1963); *Phil. Mag.*, *12*, 1071 (1965); D.A. Blackadder, H. M. Schleinitz, *Nature*, **200**, 778 (1963).
53. B. Wunderlich, *Advan. Polym. Sci.*, **5**, 568 (1968); H. D. Chanzy, R. H. Marchessault, *Macromolecules*, **2**, 108, (1969); H. G. Wikjord, R.S. Manley, *Canad. J. Chem.*, **47**, 703 (1969).
54. F.R. Anderson, *J. Polym. Sci.*, **C-3**, 123 (1963); J.W.S. Hearle, *J. Polym Sci.*, **C-20**, 215 (1967); B. C. Edwards, J.P. Phillips, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 2117 (1973).
55. O. Szaholes, I. Szaboles, „Man Made Fibres", Ed. H. F. Mark, S.M. Atlas, E. Cernea, Butherworths, London, 1967, vol. 1, p. 341; J.W.S. Herarie, „Fibre Structure", Manchester, London, 1963, cap. 6, p. 209.
56. L. Mandelkern, *J. Polym. Sci. Symposium*, **43**, 1 (1973).
57. Do Yeung Yoon, C. Chang, R.S. Stein, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **12**, 2091 (1974).
58. Z. W. Wilchinsky, *Encycl. Polym. Sci. Tehnol.*, **9**, 624 (1968).
59. P. Ehrenfest, *Leiden Comm. Supl.*, **756**, 8 (1953).
60. J.D. Ferry, R.G. Maneke, E. Mackawa. Y. Oyanagi, R.A. Dieckie, *J. Phys, Chem.*, **68**, 344 (1964).
61. P. Mason, *Polymer*, **5**, 6 (1964).
62. S. Iwayanagi, H. Nakane, *Rept. Progr. Polym. Japan*, **7**, 179 (1964).
63. C.D. Bassett, J. M. Phillips, *Polymer*, **12**, 731 (1971); J. D. Hoffman, G. Williams, *J. Polym. Sci.*, **C-14**, 173 (1966).
64. R.F. Boyer, *Plastics and Polymers*, **41**, 171 (1973); *J. Macromol. Sci.*, **B-8**, 503 (1973); I. I. Perepechko, O.V. Startsev, *Visokomol. Soedn.*, **B-15**, 321 (1973).
65. A.J. Hopfinger, „Conformational Properties of Macromolecules", Academic Press, New York, 1973, cap. IV. p. 162; A. Dondos, Polym. Preprints, 1974 vol. 2, p. 724.
66. K. Adachi, Y. Hirose, Y. Ishida, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1491 (1975).
67. M. Dole, *Kolloid Z.*, **165**, 40 (1959); B. Wunderlich, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1395 (1958).
68. R. Hill, „Fibres from Synthetic Polymers", Elsevier Publ., London, 1953, p. 259; C. W. Schmith, M. Dole, *J. Polym. Sci.*, **20**, 37 (1956).
69. G.T. Furukawa, R.E. Caskey, G.J. King, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **50**, 357 (1953); M. Dole, B. Wunderlich, *J. Polym. Sci.*, **24**, 139 (1975).
70. V.A. Kargin, G.L. Slonimsky, *Polym. Sci. and Technol.*, *4*, 445 (1968).
71. J.H. Gibbs, E.A. DiMarzio, *J. Chem. Phys.*, **28**, 373, 807 (1958); J.H. Gibbs *J. Chem. Phys.*, **25**, 185 (1959); „Nature Aspects of the Vitreous State", Ed. J.D. Mackenzie, Butterworths, London, 1960, vol. 1, p. 152.
72. E.A. DiMarzio, J. H. Gibbs. *J. Polym. Sci.*, **A-1**, 1417 (1963).
73. E.A. DiMarzio, J. H. Gibbs, *J. Polym. Sci.*, **40**, 121 (1959).
74. E.A. DiMarzio, *J. Res. Nat. Bur. Stand*, **68 A**, 611 (1964).
75. M.C. Shen, A. Eisenberg, *Rubb. Chem. Techn.*, **43**, 95 (1970).
76. H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **4**, 283 (1936); J.E. Lennard-Jones, A. P. Devonshire, *Proc. Royal Soc. (London)*, **A-163**, 53 (1937); T. Alfrey, G. Goldfinger, H. Mark, *J. Appl. Phys.*, **14**, 700 (1943).
77. T.G. Fox, P.J. Flory, *J. Appl. Phys.*, **21**, 581 (1950); *J. Phys. Chem.*, **55**, 221 (1951); *J. Polym. Sci.*, **14**, 315 (1954).
78. M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955).
79. R. Simha, R. F. Boyer, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1003 (1962).
80. R.A. Haldon, W.J. Schell, R. Simha, *J. Macromol. Sci.*, **B-1**, 759 (1967); R.A. Haldon, R. Simha, *J. Appl. Phys.*, **39**, 1890 (1968); W.J. Schell, R. Simha, J.J. Aklonis, *J. Macromol. Sci.* **A-3**, 1297 (1969); R. Simha, C.E. Weill, *J. Macromol. Sci.*, **B-4**, 215 (1970).

Scanned with OKEN Scanner

81. T.G. Fox, S. Loshaek, *J. Polym. Sci.*, **15**, 371 (1955).
82. A.J. Kovacs, *J. Polym. Sci.*, **30**, 131 (1958).
83. M.L. Huggins, *J. Phys. Chem.*, **47**, 502 (1943).
84. M.V. Volkenshtein, O. B. Ptitsyn, *Soviet. Phys. Techn. Phys.*, **1**, 2138 (1957).
85. B. Wunderlich, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1052 (1960); B. Wunderlich, D.M. Bodily, M.H. Kaplan, *J. Appl. Phys.*, **35**, 95 (1964).
86. J. Frenkel, „Kinetic Theory of Lichids", Clarendon Press, Oxford, England, 1964.
87. A.V. Tobolsky, M.C. Shen, *J. Chem. Phys.*, **67**, 1886 (1963).
88. W.E. Fitzgerald, L.E. Nielsen, *Proc. Roy. Soc.*, **282-A**, 137 (1964).
89. A.V. Tobolsky, „Properties and Structure of Polymers", John Wiley, New York, 1960.
90. V.P. Privalko, Yu. S. Lipatov, *Vysokomol. Soedn.*, **B-12**, 102 (1970); **A-13**, 2733 (1971); *J. Macromol. Sci.*, **B-7**, 431 (1973); **B-9**, 551 (1974).
91. S. Newman, W.P. Cox, *J. Polym, Sci.*, **46**, 29 (1960); G. Natta, F. Danusso, G. Maraglia, *Makromol. Chem.*, **28**, 166 (1958); „High Polymers", vol XX, partea I, „Crystalline Olefin Polymers", Ed. R.A. V. Raff and K. W. Doak, Interscience Publ., New York, 1965.
92. N.G. McCrum, B.E. Read, G. Williams, „Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids", John Wiley Sons, New York, 1967, p. 285; J. A. Sheter, *J. Polym. Sci.*, **B-1**, 209 (1963).
93. S. Rogers, L. Mandelkern, *J. Phys. Chem.*, **61**, 985 (1957); F. E. Karasz, H.E. Bair, J.M. O'Reilly, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2657 (1965); F.E. Karasz, M.J. Macknight, *Macromolecules*, **1**, 537 (1968); R.F. Boyer, *Macromolecules*, **7**, 142 (1974).
94. E. Jenckel, în „Die Physik der Hochpolymeren", vol. IV, Ed. H. A. Stuart, Springer, 1956; F.N. Kelley, F. Bueche, *J. Polym. Sci.*, **50**, 549 (1961); E. Jenckel, R. Heusch, *Kolloid-Z.*, **130**, 89 (1953).
95. R.G. Beaman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 3045 (1965); J. M. Barton, *R. A. E. Technical Report*, **67**, (1967); A. Bondi, „Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses", John Wiley, New York, 1968; J. M. Barton, W.A. Lee, *Polymer*, **9**, 602 (1968).
96. H.G. Weyland, P.J. Hoftyzer, A. W. Van Krevelen, *Polymer*, **11**, 79 (1970).
97. W.A. Lee, G.J. Knight, *Br. Polym., J.*, **2**, 73 (1970).
98. C.W. Bunn, *J. Appl. Phys.*, **25**, 820 (1954); M. Leca, A.O. Fulea, *Materiale plastice*, **8**, 314 (1971).
99. R.L. Miller, „Encycl. Polym. Sci. Technol.", Interscience Publ., New York, 1967, vol. 4, p. 449.
100. H.F. Mark, *J. Polym. Sci.*, **C-9**, 1 (1965).
101. E.W. Fischer, *Z. Naturforsch.*, **14-A**, 584 (1959); A. Peterlin, E.W. Fischer, *Z. für Physik*, **159**, 272 (1960); A. Peterlin, *J. Appl. Phys.*, **21**, 2229 (1953); **31**, 1934 (1960);
102. E. W. Fischer, Chr. Reinhold, *J. Polym., Sci.*, **62**, S 59 (1962); A. Peterlin, E. W. Fischer, Chr. Reinhold, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1403 (1962); A. Peterlin, Chr. Reinhold, *J. Polym. Sci.*, **A-3**, 2801 (1965).
103. P.H. Lindenmeyer, J.M. Peterson, *J. Appl. Phys.*, **39**, 4929 (1968); *Macromol. Chem.*, **118**, 343 (1968);
P. H. Lindenmeyer, Proceedings of the 1971 International Conference on Mechanical Behavior of Materials, Special Volume, 1972 p. 63; P. H. Lindenmeyer, Lucrare prezentată la primul simpozion româno-american, Iași, 23 sept. 1976.
104. A.J. Kovacs, J.A. Manson, *Kolloid. Z.*, **214**, 1 (1966).
105. J.I. Lauritzen, J.D. Hoffman, J. Chem. Phys., **31**, 1680 (1959); *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **64-A**, 72 (1960); J. I. Lauritzen, E.A. DiMarzio, E. Passaglia, *J. Chem. Phys.*, **45**, 4444 (1966).
106. H.D. Keith, *Metalurgical Transact.*, **4**, 2747 (1973).
107. J.D. Hoffman, J. I. Lauritzen, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **65-A**, 297 (1961); F.P. Price, *Ann. New York, Acad. Sci.*, **83**, 20 (1959).

Scanned with OKEN Scanner

108. L. Mandelkern, „*Crystallization of Polymers*," McGraw Hill, London, 1964, cap. 8, p. 215
109. M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939); **8**, 212 (1940); **9**, 177 (1941).
110. J.H. Hay, *Brit. Polym. J.*, **3**, 74 (1971).
111. M. Volmer, „Kinetik der Phasenbildung", Theodor Steinkopff, Dresden, 1939, p. 179; L. B. Morgan, P. F. Hartley, F. W. Lord, *Ricerca Sci.* (*Suppl. A*), **25**, 577 (1955).
112. H.D. Keith, F.J. Padden Jr., *J. Appl. Phys.*, **35**, 1270, 1286 (1964); G.S. Y. Yeh, S.L. Lambert, *J. Polym. Sci.*, **A-2-10**, 1183 (1972); C. Devoy, L. Mandelkern, *J. Polym. Sci.*, **A-2-7**, 1883 (1969),
113. S. Matsuoka, *J. Polym. Sci.*, **42**, 511 (1960); B. Maxwell, *J. Polym. Sci.*, **C-9**, 43 (1965).
114. A. Ziahicki, *Polymery* (*Poland*), **18**, 615 (1973).
115. Yu. A. Shliapnikov, *Dokl. Akad.* Nauk, **202**, 1377 (1972).
116. V.A. Borohovskii, A. K. Gasparian, R. G. Mirzeev, V.G. Baranov, *Visokomol. Soedn.*, **A-18**, 2406 (1976).
117. J.I. Lauritzen, J. D. Hoffman, *J. Appl. Phys.*, **44**, 4340 (1972); P.D. Calvet, D.R. Uhlman, *J. Appl. Phys.*, **43**, 944 (1972).
118. T.M. Birshtein, A.M. Eliasevici, L.A. Morgenstein, *Visokomol. Soedn.*, **B-16**, 244 (1974)
119. J.G. Fatou, F. Riande, R.G. Valdecasas, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **13**, 2103 (1975).
120. I. C. Sanchez, E.A. DiMarzio, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **15**, 377(1970); *J. Chem. Phys.*, **55**, 893 (1971); *Macromolecules*, **4**, 677 (1971).
121. E.G. Lovering, *Chem. in Canada*, **22**, 13 (1970); L.J. Mandelkern, *J. Polym., Sci.*, **47**, 494 (1960); H.W. Wyckoff, *J. Polym. Sci.*, **62**, 83 (1962); B. Ya. Teitel'baum, N. P. Anosina, *Uspehi Himii*, *35*, 142 (1967); J. D. Hoffman, J. J. Weeks, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **66-A**, 13 (1962).
122. P.J. Flory, A. Vrij, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3548 (1963); M. G. Broadhurst, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **70-A**, 481 (1966); J.H. Hay. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2845 (1976); *Makromol. Chem.*, **177**, 2559 (1976); J.H. Hay, M. Wiles, *Makromol. Chem.*, **178**, 623 (1977).
123. A. Le Bris, G. Lefevre, *Ann. Chim.*, **9**, 333 (1964).
124. G. Gee, *Proc. Chem. Soc*, **1957**, 111; V.A. Kreutsel. *Plast. Massl*, **3**, 4 (1961); M. Dole, B. Wunderlich, *J. Polym. Sci.*, **34**, 29 (1959).
125. F.W. Billmeyer, „Textbook of Polym. Sci.", Intersci. Publ., N.Y. 1962, 216.
126. H. Batzer, G. Fritz, *Makromol. Chem.*, **14**, 179 (1954); J. G. N. Drewitt, J. Lincoln, B.P., 621, 102;
J.R. Schaefgen, F. H. Koontz, R.F. Tietz, *J. Polym., Sci.*, **40**, 377 (1959).
127. P.F. Flory, „Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, New York, Ithaca, 1953; *J. Chem. Phys.*, **12**, 425 (1944); M. L. Huggins, *J. Phys. Chem*, **46**, 151 (1942); *Ann. New York Acad. Sci.*, **43**, 1 (1942).
128. E.M. Frith, R.F. Tuchett. *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 251 (1944); R.B. Richards, *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 127 (1945).
129. P.J. Flory, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 848 (1955); *Proc. Royal Soc.* (*London*), **A-234**, 60 (1956).
130. M. Dole, W.P. Hetinger, H.R. Larson, J.A. Wethington, *J. Chem. Phys.*, **20**, 781 (1952); H.C. Raine, B.R. Richards, H. Ryder, *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 56 (1945); H. Hunter, W. C. Oakes, *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 49 (1945); L. Mandelkern, M. Tryon, F. A. Quinn, *J. Polym. Sci.*, **19**, 77(1956); O. B. Edgar, E. Ellery, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 2632; O. B. Edgar, R. Hill, *J. Polym. Sci.*, **8**, 1 (1952); N. E. Mochel, J. T. Maynard, *J. Polym. Sci.*, **13**, 235 (1954); L. Rodriguez, *Ricerca Sci.* (*Suppl. A*), **25**, 707 (1955).
131. D. H. Coffey, T. J. Meyrie, Proceedings of the Third Rubber Technology Conference (London), 1954, p. 170; D. Coleman, *J. Polym. Sci.*, **14**, 15 (1954).

Scanned with OKEN Scanner

132. W. E. Catlin, E. P. Czerwin, R. H. Wiley, *J. Polym. Sci.*, **2**, 412 (1947); E. F. Izard, *J. Polym. Sci.*, **8**, 503 (1952).
133. L. Mandelkern, P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 3206 (1951).
134. Y. Tsujita, T. Nose, T. Hata, *Polymer J.*, **3**, 587 (1972); **6**, 51 (1974).
135. W. M. Ewers, H. G. Zachmann, A. Peterlin, J. *Macromol. Sci.* **B-6**, 695 (1972); H. G. Zachmann, A. Peterlin, *J. Macromol. Sci.*, **B-3**, 459 (1969).
136. V. K. Beliakov, V. A. Kosobuţkii, *Vîsokomol. Soedn.*, **A-18**, 2452 (1976).
137. C. H. Mack, S. R. Hobart, *Appl. Polym. Sci.*, **2**, 133 (1966).
138. G. P. Gladîsev, *Vîsokomol. Soedn.*, **A-17**, 1257 (1975).
139. V. V. Korshak, comunicare personală, Iaşi, 1967.
140. V. A. Popov, B. M. Kovarskaia, I. G. Druion, *Plast. Masst*, **7**, 3 (1970); G. L. Slonimskii, A. A. Askadskii, I. A. Mjelskii, *Vîsokomol. Soedn.*, **A-12**, 1161 (1970); Yu. N. Nikitin, V. G. Epshtein, *Kolloidn. Zh.*, **33**, 873 (1971).
141. O. V. Slenskii, *Plast. Masst*, **2**, 5 (1971).

4 — c, 545

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul II

METODE DE ANALIZĂ TERMICĂ. NOMENCLATURĂ ŞI DEFINIŢII

Multitudinea tranziţiilor fizice şi a transformărilor chimice pe care le suferă polimerii sub acţiunea temperaturii a determinat apariţia unui număr mare de metode termice de analiză cu o largă aplicabilitate în laboratoarele de cercetare şi industrie. Tehnicile experimentale diferă între ele prin principiul metodei, sensivitate şi sensibilitate, de aceea de fiecare dată trebuie aleasă metoda cea mai adecvată pentru studiul unui anumit domeniu de temperatură sau al unui anumit tip de transformare.

Metodele termice de analiză (sau analiza termică) cuprind un grup de tehnici înrudite care măsoară dependenţa de temperatură a unor parametri sau proprietăţi caracteristice ale probei. Acumularea unui număr mare de date experimentale şi apariţia mai multor variante ale uneia şi aceleiaşi tehnici de lucru au impus necesitatea standardizării condiţiilor de lucru şi a uniformizării nomenclaturii.

Pentru aceasta, în anul 1965 s-a constituit la Conferinţa de analiză termică de la Aberdeen, Confederaţia Internaţională de Analiză Termică (ICTA) şi un comitet de nomenclatură al cărui preşedinte este R.C. Mackenzie.

Rapoartele comitetului pentru nomenclatură au fost aprobate de Uniunea Internaţională de Chimie Pură şi Aplicată (IUPAC) şi de Organizaţia Internaţională de Standarde.

Recomandările de nomenclatură se referă însă numai la termenii utilizaţi în limba engleză, de aceea în mai multe ţări unde nu se vorbeşte această limbă, s-au constituit subcomitete care fie că au adoptat propunerile formulate de Comitetul Internaţional, transpunîndu-le în limbajul specific, fie au respins noţiunile neadecvate, propunînd organismului internaţional reconsiderarea acestora.

Terminologia recomandată de către ICTA [1] şi cea adoptată de subcomitetul francez [2] şi care au fost discutate parţial şi la noi [3] sînt redate în tabelul II.1, iar în continuare se face o scurtă prezentare a tehnicilor utilizate în studiul termic al substanţelor:

A. Termenii „termografie" şi „termoanaliză" nu au fost admişi de comisie deoarece se întrebuinţează mai mult în scopuri medicale. Termenii de static şi dinamic se referă atît la temperatura mediului înconjurător cît şi la atmosfera utilizată.

— Analiza termică simplă (termometria) este o tehnică în care se măsoară în funcţie de timp, temperatura unei probe plasată într-o incintă încălzită sau răcită după un program determinat de temperatură. Curbele

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL II.1

Terminologia recomandată pentru analiza termică [1, 2]

Denumirea acceptată	Prescurtarea acceptată de ICTA	Denumiri sinonime a căror utilizare nu este recomandată
A. TERMENI GENERALI		
Analiză termică	—	Termografie, termoanaliză
B. METODE BAZATE PE MĂSURAREA TEMPERATURII SAU ENTALPIEI PROBEI		
a. *Metode bazate pe măsurarea temperaturii probei*		
Curbe de încălzire şi/sau răcire	—	Analiză termică Termometrie
Curbe de încălzire şi/sau răcire derivate	—	Analiză termică derivată
Reciproca curbelor de încălzire şi/sau răcire derivate	—	—
Analiza termică diferenţială	DTA	Calorimetrie diferenţială dinamică şi analiză termică
Analiză termică diferenţială derivată	—	Analiză termică derivată
b. *Metode bazate pe măsurarea entalpiei probei*		
Calorimetrie diferenţială * (cu flux caloric)	CD	Analiză entalpică diferenţială
Calorimetrie diferenţială * cu compensarea puterii calorice	DSC	—
C. METODE BAZATE PE MĂSURAREA SCHIMBĂRII GREUTĂŢII PROBEI		
1. Metode statice		
Determinarea schimbului în greutatea probei în regim izobar	—	—
Determinarea schimbului în greutatea probei în regim izoterm	—	Analiză termogravimetrică izotermă
2. Metode dinamice		
Termogravimetrie	TG	Analiză termogravimetrică
Termogravimetrie derivată	DTG	Termogravimetrie diferenţială Analiză termogravimetrică diferenţială Analiză termogravimetrică derivată

Tabelul II.1 (continuare)

1	2	3
D. METODE BAZATE PE MĂSURAREA PRODUŞILOR VOLATILI DEGAJAŢI DIN PROBĂ		
Detectarea gazelor (produşilor volatili) degajate (Evolved gaz detection)	EGD **	Detectarea gazelor efluente
Analiza gazelor (produşilor volatili) degajaţi (Evolved gaz analysis)	EGA **	Analiza gazelor efluente Analiza termică de volatilizare Analiză termovaporimetrică
E. METODE BAZATE PE MĂSURAREA DIMENSIUNILOR PROBEI		
Dilatometrie Dilatometrie derivată Dilatometrie diferenţială		
F. TEHNICI ASOCIATE		
DTA + TG simultane		Derivatografie, derivatografie termică, analiză termică diferenţială şi termogravimetrică, DATA

* Recomandarea de a utiliza aceeaşi prescurtare DSC pentru cele două metode de calorimetrie diferenţială ni se pare discutabilă.

** Considerăm că prescurtările şi denumirile utilizate de ICTA nu sînt prea corecte deoarece produşii de reacţie nu sînt toţi gazoşi în condiţii obişnuite fiind numai volatili la presiunile mici utilizate în cursul descompunerii termice. Metodele de studiu ar trebui să se denumească de măsurare şi, respectiv, analiză a produşilor volatili. Pentru a nu crea confuzii, folosim totuşi prescurtările admise de ICTA.

corespunzătoare se numesc curbe de încălzire sau de răcire şi se reprezintă prin valori crescătoare în sus ale temperaturii (T) pe ordonată, în funcţie de timp (t) în abscisă, cu valori crescătoare spre dreapta. Derivarea acestor curbe se poate face fie în raport cu temperatura, obţinîndu-se curbele de răcire sau încălzire derivate, fie în raport cu timpul, cînd rezultă reciprocele curbelor derivate.

B. *Analiza termică diferenţială* (*DTA*) este o tehnică dinamică ce permite înregistrarea în funcţie de timp sau temperatură a diferenţei de temperatură dintre probă (substanţa de cercetat) şi o substanţă de referinţă, ambele fiind plasate în aceeaşi incintă, supuse unei încălziri după un program de temperatură bine determinat. Astfel se obţine o curbă DTA care rezultă prin trasarea pe ordonată a diferenţei ΔT (valori crescătoare în sus) în funcţie de timp sau de temperatură în abscisă (crescînd spre dreapta).

Multă vreme în loc de denumirea „material (substanţă) de referinţă" s-a utilizat termenul „material inert", însă majoritatea materialelor utilizate în determinări termice nu sînt complet inerte din punct de vedere termic (de exemplu, nisip cuarţos). Există şi cazuri cînd pentru calibrări de temperatură, proba se amestecă cu un material activ termic. Din aceste motive, prin „material sau substanţă de referinţă" trebuie înţeleasă o

Scanned with OKEN Scanner

substanță cu proprietăți termice bine cunoscute sau inertă în intervalul de temperatură studiat.

În general, așa cum s-a arătat, se recomandă să se elimine termenul de analiză din nomenclatura metodelor termice, deoarece acesta este consacrat mai ales în domeniul chimiei analitice sau medical, totuși denumirea de analiză termică diferențială a fost păstrată din considerente istorice; fiind utilizată de timp îndelungat, înlocuirea cu un alt termen ar putea duce la confuzii.

Viteza de creștere sau de scădere a temperaturii (viteza de încălzire — β — sau răcire) se exprimă în grade Celsius sau grade Kelvin pe minut.

După cum rezultă din tabelul II.1 pentru fiecare grupă de metode, după înregistrarea curbei principale (de încălzire, DTA, calorimetrice, termogravimetrice etc.) se poate trasa și derivata acesteia, pentru o mai bună evidențiere a transformărilor și pentru mărirea sensibilității aparaturii, iar multă vreme nu s-a acordat nici o importanță faptului dacă această curbă este denumită derivată sau diferențială.

Comitetul internațional pentru nomenclatură, a specificat însă că termenul diferențial trebuie utilizat numai ca formă adjectivală pentru diferența între două mărimi, în timp ce derivata este legată de procesul de derivare matematică a unei curbe [4].

Metoda de analiză termică derivată este o metodă care utilizează derivata întîi a curbei DTA în raport cu timpul sau temperatura. Înregistrarea este o curbă DTA derivată în care mărimea $d(\Delta T)/dT(t)$ este trasată pe ordonată, iar t sau T în abscisă, crescînd de la stînga spre dreapta.

O curbă DTA simplificată este prezentată în figura II.1. În ordonată este trasată diferența: $\Delta T = kE$, unde E este forța electromotoare a unui termocuplu diferențial, iar k un factor de transformare, care variază cu temperatura $k = f(T)$. Dacă vîrful DTA prezintă umere (inflexiuni) sau

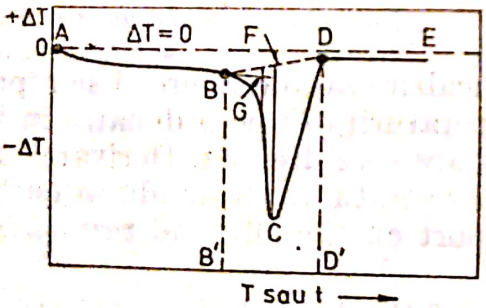


Fig. II.1. — Curbă DTA simplificată [3,5—7].

mai multe maxime și minime, se consideră că acestea rezultă din suprapunerea mai multor vîrfuri simple [3,5—7].

O curbă DTA este caracterizată prin următoarele elemente:

— Linia de bază (AB și DE) care reprezintă porțiunea curbei DTA înregistrată în absența efectelor termice.

— Vîrful BCD se referă la porțiunea curbei DTA, caracterizată prin îndepărtarea de la și prin revenirea la linia de bază. Un vîrf este endoterm atunci cînd temperatura probei este mai mică decît a materialului de referință, diferența, ΔT, fiind negativă, adică se situează dedesubtul liniei de bază. Un vîrf este exoterm cînd temperatura probei crește peste cea a materialului de referință și ΔT este pozitiv. Denumirea simplă de exo-

sau endoterm nu este prea corectă deoarece vîrful DTA este rezultatul unui fenomen caloric, nu el însuşi este endo- sau exoterm.

— Lăţimea vîrfului (*BD*) este dată de distanţa dintre punctul de depărtare şi de revenire la linia de bază (cu alte cuvinte între începutul şi sfîrşitul vîrfului). Ambele puncte sînt însă foarte dificil de localizat cu exactitate, aşa că s-a sugerat şi măsurarea semilăţimii vîrfului, la jumătatea înălţimii. Însă şi aceasta este greu de apreciat deoarece înălţimea vîrfului este dependentă de metoda adoptată pentru interpolarea liniei de bază. Din aceste motive se recomandă totuşi determinarea obişnuită a lăţimii vîrfului.

— Înălţimea vîrfului (*CF*) este dată de distanţa pe ordonată între linia de bază interpolată şi maximul (sau minimul) vîrfului, punctul C. Metoda de interpolare a liniei de bază utilizată în figura II.1 este prezentată aici numai ca un exemplu, în realitate se cunosc mai multe metode de interpolare, iar localizarea punctelor *B* şi *D* depinde de metoda de interpolare folosită.

— Aria vîrfului (*BCDB*) este delimitată de conturul vîrfului şi linia de bază interpolată.

— Începutul vîrfului dedus prin extrapolare — punctul *G* — este punctul de intersecţie al tangentei duse la punctul cu cea mai mare pantă a primei ramuri a vîrfului şi linia de bază interpolată (*BG*).

Derivata curbei DTA este puţin utilizată practic.

Calorimetria dinamică cuprinde de fapt două tehnici distincte şi anume:

a) *Calorimetria diferenţială* [2], propriu-zisă, adică cu flux caloric, permite determinarea variaţiilor de energie datorate proceselor de transformare (reacţii chimice sau transformări fizice) care au loc atunci cînd proba este încălzită sau răcită după un program de temperatură bine definit. Măsurătorile se efectuează în raport cu un material de referinţă plasat în aceeaşi incintă cu proba.

b) *Calorimetria diferenţială cu compensarea puterii calorice* [2], este tehnica ce permite înregistrarea, în funcţie de timp sau temperatură, a energiei necesare pentru compensarea diferenţei de temperatură dintre probă şi un material de referinţă cînd acestea se află în aceeaşi incintă, supusă unui program de temperatură bine determinat.

Distincţia dintre cele două tipuri de tehnici calorimetrice a fost propusă de subcomitetul francez de nomenclatură, comitetul internaţional desemnînd iniţial ambele tehnici prin DSC [1]. În prezent, chiar dacă se utilizează aceeaşi prescurtare pentru cele două metode, esenţial diferite, se face o distincţie între cele două tehnici (Mackenzie, 1978 [4]). Menţionăm totodată că pentru prima metodă se mai utilizează greşit şi denumirea de DTA cantitativă [8, 9].

Aceasta din urmă corespunde însă unei tehnici DTA normale, numai că curba rezultată este reprezentată în termeni de energie (J/s sau g) şi/sau alţi parametri fizici. Îmbunătăţirea preciziei metodei DTA prin această modificare nu trebuie să ducă însă la confuzii cu privire la tehnica calorimetrică propriu-zisă [10]. Rezultatul unei măsurători calorimetrice este o curbă de calorimetrie diferenţială cu sau fără compensarea puterii calorice (CD sau DSC, în limba engleză), în care pe ordonată se trasează căldura furnizată probei în unitatea de timp, iar în abscisă timpul sau temperatura.

C. *Termogravimetria izobară* este o tehnică statică conform căreia se măsoară la temperaturi diferite, masa de echilibru a unei probe menţinută

Scanned with OKEN Scanner

sub o presiune parţială constantă a produsului sau a produşilor volatili. Curba de variaţie izobară a greutăţii probei se construieşte prin trasarea grafică a masei probei (prin valori crescătoare ale masei pe ordonată) în funcţie de temperatură în abscisă (crescînd spre dreapta).

Termogravimetria izotermă permite măsurarea în funcţie de timp a masei probei, menţinută la o temperatură constantă. Înregistrarea este o curbă a variaţiei izoterme a greutăţii.

Termogravimetria (*TG*) este o tehnică dinamică, ce permite măsurarea în funcţie de timp sau temperatură a masei unei probe, încălzite sau răcite după un program de temperatură bine determinat. Proba de studiat poate fi diluată sau nu cu material inert (care nu suferă variaţii de greutate în intervalul studiat).

Înregistrarea este o curbă termogravimetrică sau curbă TG. Masa probei trebuie trasată în ordonată (prin valori crescătoare de jos în sus), iar temperatura sau timpul în abscisă (prin valori crescătoare de la stînga spre dreapta). O astfel de curbă TG este redată în figura II. 2 a [4,5].

Procesele complexe pot avea loc într-o serie de etape succesive de acest gen. (În cazul descompunerii polimerilor separarea diferitelor etape este, în general, destul de dificilă).

O curbă TG este caracterizată prin următoarele mărimi :

— palierul *AB* reprezintă porţiunea curbei TG, în care masa probei rămîne aproximativ constantă;

— temperatura iniţială, T_i (temperatura corespunzătoare punctului *B*) este temperatura la care balanţa începe să deceleze o variaţie în greutatea probei;

— temperatura finală, T_f (punctul *C* din fig. II. 2a) reprezintă temperatura la care variaţia de masă atinge valoarea maximă în etapa respectivă, curba TG atingînd un nou palier;

— intervalul de reacţie ($T_f - T_i$).

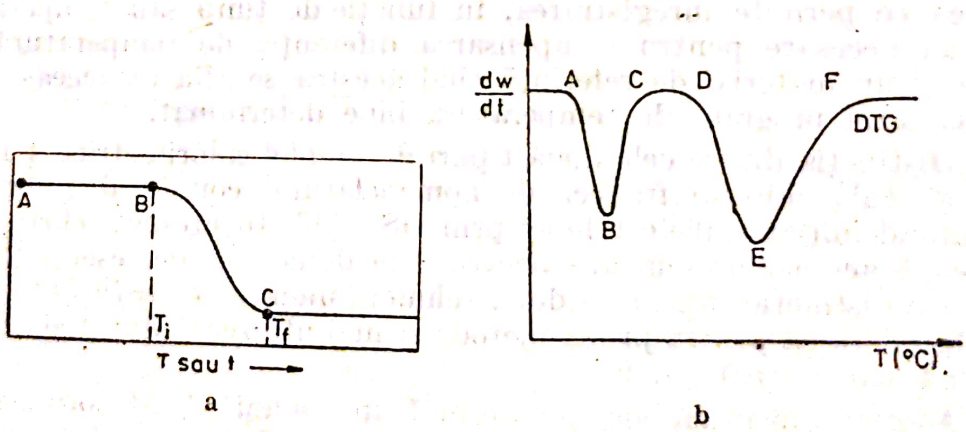


Fig. II.2.a — Curbă TG pentru o singură etapă de pierdere în greutate [4,5], b — curbă DTG pentru două etape consecutive de pierdere în greutate.

Termogravimetria derivată este tehnica prin care se deduce derivata unei curbe termogravimetrice în funcţie de timp sau temperatură. Înregistrarea poartă numele de derivata curbei termogravimetrice sau curbă DTG. O curbă DTG este prezentată în figura II. 2b. După cum se vede ea este similară curbei DTA (fig. II.1), însă temperaturile T_i, T_m şi T_f au semnificaţii diferite, definind respectiv începutul pierderii în greutate (punctul *A*), viteza maximă de pierdere (punctul *B*) şi sfîrşitul procesului (punctul *C*).

Palierul *CD*, corespunde domeniului de temperatură în care este stabil produsul intermediar, format în prima etapă de descompunere termică. Începînd de la o temperatură, corespunzătoare punctului *D*, acest produs suferă la rîndul său o transformare chimică. În curba DTG transformările sînt de obicei mai bine evidenţiate.

D. *Metode de măsurare a produşilor volatili degajaţi* (*EGD*) se referă la orice tehnică de detectare, care pune în evidenţă dacă în cursul unei reacţii se formează sau nu produşi volatili. După tehnica de măsurare există mai multe variante ale acestor metode : variaţia presiunii (în sistem închis sau sistem de curgere staţionar), radiochimică [10, 11], termohigrometrică (determinarea apei [12]), analiza termovaporimetrică [13] etc.

Tehnicile adaptate *analizei produşilor volatili degajaţi din probă* (*EGA*) urmăresc determinarea naturii şi cantităţii produsului sau produşilor volatili rezultaţi în cursul unei analize termice. Numeroşi autori au dat diferite denumiri pentru această tehnică, în funcţie de natura produşilor volatili şi a modului de măsurare, după cum rezultă din variantele amintite mai sus. Comitetul internaţional propune folosirea numai a unei singure noţiuni „analiza produşilor volatili", care să se particularizeze apoi pentru fiecare tehnică [14]. Nu este recomandabil să se folosească prescurtările : MTA (analiza termică prin spectroscopie de masă) sau MDTA (tehnici cuplate : spectroscopie de masă şi DTA) etc.

E. Printre *tehnicile adaptate pentru studiul variaţiilor dimensiunilor probei* se numără dilatometria cu variantele ei, derivată şi diferenţială.

Dilatometria permite măsurarea schimbărilor în dimensiunile probei în funcţie de temperatură. Înregistrarea corespunzătoare poartă denumirea de curba dilatometrică.

F. Utilizarea mai multor tehnici pentru studiul uneia şi aceleiaşi transformări poartă denumirea de *tehnici cuplate*. Dacă acestea se aplică aceleiaşi probe în acelaşi timp, se numesc simultane (TG şi DTA simultane), iar dacă după terminarea analizei termice se studiază în continuare produsele transformării, atunci tehnicile se numesc consecutive sau succesive (DTA + SM), (TG + SM), (CD + SM), (EGD + CG), (SM — spectroscopie de masă ; CG — cromatografie de gaze).

Dacă măsurătorile se efectuează cu ajutorul diferitelor tehnici în acelaşi timp, însă pe probe diferite, se va specifica că studiul a fost efectuat prin metode combinate.

Deoarece pînă în prezent nu s-a ajuns la o unitate de păreri în ceea ce priveşte termenul de „piroliză", comitetul de nomenclatură încă nu a prezentat definiţii pentru această metodă de descompunere termică şi metode înrudite. La fel, încă nu au fost definitivate denumirile pentru metodele de analiză bazate pe analiza cromatografică pe polimeri.

Datorită faptului că, în cazul folosirii metodelor dinamice de studiu, temperatura se schimbă continuu, echilibrul se atinge foarte greu aşa că orice parametru măsurat are doar o valoare instantanee. În aceste condiţii toate datele obţinute vor prezenta un grad mai mare sau mai mic de incertitudine. Sensivitatea metodelor va depinde mult de viteza de încălzire. Dacă viteza de încălzire este mai mare decît viteza de transformare, atunci datele măsurate nu corespund la stări de echilibru reale. Pot interveni de asemenea fenomene de subrăcire sau de supraîncălzire, care conduc la măsurători incorecte ale temperaturilor de echilibru. Suplimentar, la viteze de încălzire foarte mici, pot să dispară anumite efecte calorice mai ales dacă materialul locaşului probei este ceramic.

Scanned with OKEN Scanner

Prin urmare, deşi datele obţinute prin metodele termic dinamice pot servi şi la evaluarea parametrilor corespunzători echilibrului, există totuşi un oarecare grad de incertitudine. Cu toate acestea, metodele dinamice se prezintă mult mai atractive şi sînt mai des utilizate decît metodele statice, deoarece sînt necesare cantităţi mai mici de probă şi se poate analiza un domeniu larg de temperatură printr-o singură măsurătoare. În acest sens cea mai convenabilă se prezintă calorimetria dinamică, care cu cele două forme ale sale, calorimetria diferenţială cu flux caloric şi calorimetria diferenţială cu compensarea puterii calorice se prezintă ca o extindere utilă a metodei DTA.

BIBLIOGRAFIE

1. R. C. Mackenzie, *Talanta*, **16**, 1227 (1969); G. Lombardi, „For Better Thermal Analysis" ICTA, Roma, 1977.
2. P. Barret, E. Bonjour, J. Chabert, P. Clechet, M. Ducros, P. C. Gravell, M. Harmelin, J. Mercier, J. Rouquerol, H. Tachoire, *J. Therm. Anal.*, **6**, 241 (1974).
3. D. M. Todor, *Revista de chimie, Bucureşti*, **24**, 822 (1973).
4. R. C. Mackenzie, *J. Therm. Anal.*, **4**, 215 (1972); **13**, 387 (1978).
5. E. Bonjour, J. Chabert, M. Ducros, P. C. Gravell, M. Harmelin, J. M. Marcocu, J. Mercier, J. Rouquerol, H. Tachoire, V. Tonnard, *J. Therm. Anal.*, **7**, 695 (1975).
6. R. C. Mackenzie, J. C. Keattch, D. Dollimore, J. A. Forrester, A. A. Hodson, J. P. Redfern, *Talanta*, **19**, 1079 (1972.)
7. R. C. Mackenzie, C. J. Keattch, D. Dollimore, J. A. Forrester, A. A. Hodson, P. J. Redfern, *J. Therm. Anal.*, **4**, 343 (1972); G. Willmann, *J. Therm. Anal.*, **8**, 597 (1975).
8. R. C. Mackenzie, *J. Therm. Anal.*, **8**, 195 (1975).
9. R. C. Mackenzie, C. J. Keattch, T. Daniels, D. Dollimore, J. A. Forrester, J. P. Redfern, J. A. Scharp, *J. Therm. Anal.*, **8**, 197 (1975).
10. C. B. Murphy, *Analyt. Chem.*, **44**, 513 R (1972).
11. V. Balek, *Analyt. Chem.*, **42**, 16 A (1970).
12. J. E. Still, J. H. Cluley, *Chem. Ind.*, **7**, 1777(1969).
13. I. C. McNeil, D. Neil, „Thermal Analysis", Academic Press, New York, 1969, p. 353.
14. R. C. Mackenzie, C. J. Keattch, A. A. Hodson, P. J. Redfern, *Chem. Ind.*, **8**, 272 (1970).

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul III

CALORIMETRIA ŞI CAPACITĂŢILE CALORICE ALE POLIMERILOR

III.1. Introducere

Determinarea exactă a căldurii specifice a polimerilor într-un larg interval de temperatură, de la 0° K pînă la temperaturi corespunzătoare stării lichide, conduce la un volum de date experimentale care pot fi prelucrate sub multiple aspecte, importante atît din punct de vedere teoretic, cît şi practic.

Acest ansamblu de date experimentale poate constitui punctul de plecare al unei abordări fundamentale privind problema structurii şi mişcării interne a polimerului, stabilindu-se pe această cale legătura dintre proprietăţile macroscopice ale substanţei şi structura sa moleculară.

Pe de altă parte, datele experimentale asupra căldurii specifice a unui material pot fi utilizate pentru determinarea valorilor exacte ale funcţiilor termodinamice, respectiv pentru evaluarea modificărilor intervenite în aceste funcţii, ca urmare a unor procese fizice sau (şi) chimice.

Cunoaşterea căldurilor specifice într-un interval corespunzător de temperatură constituie totodată un mijloc eficace pentru determinarea temperaturilor (sau a intervalelor de temperatură) caracteristice tranziţiilor termice în materialul investigat.

De asemenea, pe această cale pot fi studiate efectele unor parametri de structură moleculară şi supramoleculară asupra proprietăţilor termice ale polimerilor şi copolimerilor: tacticitatea lanţului molecular, compoziţia chimică şi secvenţarea copolimerilor, gradul de orientare moleculară şi de cristalinitate etc..

III.2. Căldura specifică; definiţii şi funcţii termodinamice

Căldura specifică a unei substanţe reprezintă cantitatea de căldură necesară pentru mărirea cu un grad a temperaturii unui gram de substanţă:

$$\bar{c}_p = \frac{Q}{m\Delta T} \qquad \text{(III.1)}$$

Astfel definită, căldura specifică reprezintă o valoare medie pentru intervalul de temperatură considerat. În cazul cînd dependenţa căldurii specifice de temperatură este aproximativ liniară, iar intervalul de tempe-

Scanned with OKEN Scanner

ratură ΔT suficient de mic ($\Delta T < 5°$), căldura specifică medie ($\bar{c}_p$) poate fi indentificată cu căldura specifică la temperatura $\frac{T_1 + T_2}{2}$ unde $T_2 = T_1 + \Delta T$ [1].

Căldura specifică depinde nu numai de temperatura la care este determinată, dar şi de modificările permise altor variabile de stare în timpul variaţiei temperaturii; astfel, dacă cantitatea δQ de căldură provoacă creşterea temperaturii unui sistem de la T la $T + \delta T$, în condiţii de constanţă a unor variabile de stare $a, b, \ldots$, atunci căldura specifică la temperatura T poate fi definită prin relaţia:

$$c_{a,b,\ldots} = \lim_{\delta T \to 0} \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_{a,b,\ldots} \tag{III.2}$$

În mod obişnuit întîlnim:

1) căldura specifică la volum constant:

$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \tag{III.3}$$

reprezentînd raportul dintre variaţia energiei interne a unui grad de substanţă (la volum constant) şi variaţia corespunzătoare a temperaturii, şi

2) căldura specifică la presiune constantă:

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \tag{III.4}$$

adică raportul dintre variaţia entalpiei (H) a unui gram de substanţă şi variaţia corespunzătoare de temperatură, în condiţii de presiune constantă.

Căldura molară sau capacitatea calorică molară se referă la un mol de substanţă.

Pentru substanţe solide şi lichide (polimerii aflîndu-se întotdeauna în fază condensată) mărimea care se determină experimental este c_p, în timp ce din punct de vedere teoretic căldura specifică este corelată cu energia internă corespunzătoare diferitelor modele structurale, adică se evaluează c_v.

În încercarea de a corela aceste mărimi şi de a interpreta căldura specifică în funcţie de starea de mişcare internă, trebuie dedusă mai întîi din c_p experimental, căldura specifică la volum constant.

Din considerente termodinamice generale [2] rezultă următoarea expresie:

$$c_p - c_v = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} \tag{III.5}$$

sau :

$$c_p - c_v = T\frac{V\alpha^2}{\beta} \qquad \text{(III.6)}$$

în care $\alpha = 1/V(\partial V/\partial T)_p$ reprezintă coeficientul de dilatare cubică, iar $\beta = -\frac{1}{V}(\partial V/\partial p)_T$, coeficientul de compresibilitate (V fiind volumul, iar T temperatura absolută).

Prin urmare, corelarea celor două funcţii de căldură specifică (experimentală şi teoretică) necesită cunoaşterea coeficienţilor de compresibilitate şi de dilatare volumetrică în tot domeniul de temperatură considerat. Lipsa unor astfel de date experimentale (în special cu privire la coeficientul de compresibilitate), a condiţionat utilizarea unei relaţii aproximative, propusă de Nernst şi Lindemann (1911) :

$$c_p - c_v = Ac_p^2 T_t \qquad \text{(III. 7)}$$

în care $A = A_0/T_t$ iar A_0 o constantă universală (egală cu $5{,}12 \cdot 10^{-3}$ grd.mol/J pentru reţele atomice şi ionice simple ; în cazul polietilenei de exemplu, $A_0 = 4{,}86 \cdot 10^{-3}$ grd. mol/J [3]), şi T_t temperatura de topire. Pentru polimerii amorfi A trebuie tratat drept o constantă empirică, întrucît într-o astfel de stare polimerii nu prezintă un punct de topire.

În timp ce relaţia (III.6) este general valabilă, expresia (III.7) trebuie folosită cu deosebită atenţie [4]. Caracterul aproximativ al relaţiei lui Nernst şi Lindemann este confirmat şi de alura diferită a dependenţei de temperatură a diferenţelor $c_p - c_v$ corespunzătoare relaţiilor (III. 6) şi respectiv (III.7) [5].

Cunoaşterea funcţiilor termodinamice permite o mai bună înţelegere a naturii stărilor cristaline şi amorfe ale polimerilor, precum şi a modificărilor structurale ca urmare a unor procese de topire sau de cristalizare, a unor tratamente termice etc.

După cum se ştie, variaţia funcţiilor termodinamice în raport cu temperatura de zero absolut (atîta timp cît nu intervine o modificare de fază) este redată prin relaţiile :

$$H_T - H_{0K} = \int_0^T c_p \, dT \qquad \text{(III.8)}$$

$$S_T - S_{0K} = \int_0^T c_p/T \, dT \left(= \int_0^T c_p \, d\ln T \right) \qquad \text{(III.9)}$$

$$G_T - G_{0K} = (H_T - H_{0K}) - T(S_T - S_{0K}) \qquad \text{(III.10)}$$

Aceste funcţii termodinamice au fost evaluate pentru un număr mare de polimeri prin integrarea grafică a curbelor $c_p = f(T)$ şi respectiv $c_p = f(\ln T)$ [6—15].

Cunoaşterea căldurilor specifice ale monomerilor şi polimerilor corespunzători permite determinarea variaţiei funcţiilor termodinamice

Scanned with OKEN Scanner

în timpul procesului de polimerizare [6, 16, 17]. Astfel, de exemplu, entropia de polimerizare a polistirenului la 298,16 K ($\Delta S = 26{,}96$ cal/grd. mol), obținută ca diferența dintre valorile entropiei stirenului lichid și a polistirenului (amorf sau parțial cristalin) la aceeași temperatură (298,16 K) [6, 18], concordă destul de bine cu valoarea rezultată din studiul termodinamic al echilibrului reacției de polimerizare anionică a stirenului [9].

Printr-un raționament similar, și presupunînd respectarea regulei aditivității în evaluarea funcțiilor termodinamice ale copolimerilor, a fost posibilă determinarea variației funcțiilor termodinamice și în procesul de copolimerizare [19].

III.3. Considerații teoretice asupra căldurii specifice a polimerilor

În abordarea teoretică a căldurii specifice a polimerilor trebuie să pornim de la principiile fundamentale ale teoriei căldurii specifice a unui solid.

O primă generalizare în domeniul căldurilor specifice a constituit-o binecunoscuta regulă empirică a lui Dulong și Petit (1819), conform căreia capacitatea calorică la temperatura ambiantă, corespunzătoare unui atom-gram a majorității elementelor solide, este aceeași și egală cu aproximativ 6,2 cal/atom-gram [20].

Scopul principal al oricărei teorii a căldurii specifice este de a descrie dependența acesteia de temperatură. Conform relației de definiție (III.3) aceasta se reduce la evaluarea variației energiei interne a solidului cu temperatura [20].

Ideea fundamentală a teoriilor stării solide se bazează pe existența rețelei cristaline [21], vibrațiile termice de rețea constituind contribuția principală la energia internă a solidului. Aceste vibrații, presupuse oscilației armonice de amplitudine mică, pot fi descompuse în cîteva moduri normale de vibrație, oscilatori armonici independenți [21, 22].

Pentru o probă de dimensiuni macroscopice numărul modurilor de vibrație este egal cu numărul gradelor de libertate : de exemplu, pentru un mol de solid avînd moleculele constituite din m atomi, acest număr va fi egal cu $3\,m\,N_A$, N_A fiind numărul lui Avogadro ($N_A = 6{,}0225 \cdot 10^{23}$/mol).

În limitele mecanicii clasice energia unui oscilator armonic este definită ca sumă a trei termeni pătratici corespunzător energiei cinetice și a altor trei pentru energia potențială [21]. În baza legii clasice a echipartiției energiei rezultă următoarea expresie pentru energia internă a unui mol de solid monoatomic :

$$E = N_A \times 6 \times (1/2 \times k_B T) = 3N_A \times k_B \times T = 3RT \qquad \text{(III.11)}$$

așa că :

$$C_v = 3R \qquad \text{(III.12)}$$

R fiind constanta universală a gazelor ($R = 8{,}314$ J/mol.grd), iar $k_B = R/N_A$, constanta lui Boltzmann ($k_B = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ J/grd).
În cazul unui compus cu m atomi pe moleculă, căldura molară va fi egală cu :

$$C_v = 3\,mR \qquad \text{(III.13)}$$

Expresia (III.12) (Boltzmann, 1871) constituind o justificare teoretică a regulii Dulong și Petit, dovedește în același timp și imposibilitatea dezvoltării unei teorii a căldurii specifice în cadrul mecanicii clasice, deoarece nu prevede o dependență de temperatură a căldurii specifice. Teoria modernă a căldurii specifice a fost inițiată de Einstein, odată cu aplicarea principiilor mecanicii cuantice la vibrațiile termice de rețea. Conform modelului de rețea adoptat de Einstein, fiecare atom dintr-un solid vibrează independent unul de altul cu aceeași frecvență [21, 23—25]. În cazul unei rețele formate din N atomi vor exista $3\,N$ oscilatori armonici independenți cu frecvența ν_E. Energia medie a unui oscilator liniar armonic cuantificat este egală cu:

$$\varepsilon_{\nu_E} = h\nu_E \left[\exp\left(\frac{h\nu_E}{k_B T}\right) - 1\right]^{-1} \qquad \text{(III.14)}$$

astfel că energia internă a solidului va fi:

$$E = 3\,N\,h\nu_E[\exp(\theta_E) - 1]^{-1} \qquad \text{(III.15)}$$

h reprezentînd constanta lui Planck ($h = 6{,}625 \cdot 10^{-34}$ J.s). Prin urmare căldura specifică în teoria lui Einstein va fi dată de relația:

$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v = 3N \frac{\partial}{\partial T}\left(h\nu_E\left[\exp\left(\frac{h\nu_E}{k_B T}\right) - 1\right]^{-1}\right) \qquad \text{(III.16)}$$

adică

$$c_v = 3Nk_B\theta_E^2 \frac{\exp(\theta_E)}{[\exp(\theta_E) - 1]^2} \qquad \text{(III.17)}$$

iar pentru un atom-gram:

$$C_v = 3RE\left(\frac{\theta_E}{T}\right) \qquad \text{(III. 18)}$$

în care $\theta_E = \dfrac{h\nu_E}{h_B T}$ ($=1{,}4388\ \nu_E$, dacă ν_E se exprimă în cm^{-1}) este „temperatura caracteristică Einstein", iar

$$E\left(\frac{\theta_E}{T}\right) = \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) - 1\right)^2} \qquad \text{(III.19)}$$

„funcția Einstein".

Funcția Einstein (tabelată de Sherman și Ewell [24]) are următoarele proprietăți:

a) la temperaturi înalte $\left(\dfrac{\theta_E}{T} \ll 1\right)$ rezultă $E\left(\dfrac{\theta_E}{T}\right) \simeq 1$ și deci $C_v \simeq 3R$;

b) la temperaturi joase $\left(\dfrac{\theta_E}{T} \gg 1\right)$, $E\left(\dfrac{\theta_E}{T}\right) \simeq \left(\dfrac{\theta_E}{T}\right)^2 \exp\left(-\dfrac{\theta_E}{T}\right)$.

Scanned with OKEN Scanner

Prin urmare în domeniul temperaturilor înalte teoria lui Einstein conduce la valoarea prezisă de regula lui Dulong şi Petit, în timp ce la temperaturi joase ea indică o scădere exponenţială a căldurii specifice cu temperatura. Termenul de „temperatură joasă" în teoria căldurilor specifice ale solidului se referă la domeniul de temperatură pentru care c_p şi c_v devin aproximativ egale [20].

Dezvoltarea teoriei căldurii specifice a fost stimulată de o serie de determinări experimentale ale lui Nernst şi colaboratorii [25] care au arătat că, în domeniul temperaturilor joase, teoria lui Einstein conduce la valori mult prea mari pentru căldura specifică [21, 23, 24]. Suplimentar, pe baza datelor experimentale, autorii propun următoarea expresie pentru redarea dependenţei capacităţii calorice de temperatură

$$c_v = \frac{3N}{2}\left[E\left(\frac{\theta_E}{T}\right) + E\left(\frac{\theta_E}{2T}\right)\right] \qquad \text{(III.20)}$$

cunoscută sub numele de formula lui Nernst şi Lindemann.

Neconcordanţa dintre datele experimentale şi cele calculate pe baza formulei lui Einstein se explică prin faptul că modelul de reţea al lui Einstein este mult prea simplist. În realitate, datorită forţelor elastice de legătură dintre atomi, aceştia vor fi supuşi unui fenomen de vibraţie colectivă, caracterizat nu de o singură frecvenţă ν_E, ci printr-un anumit spectru de vibraţie.

În felul acesta, problema determinării căldurii specifice se reduce la problema găsirii spectrului detaliat de frecvenţă. Sub forma cea mai generală această problemă a fost rezolvată prin două metode, elaborate independent şi aproape simultan.

Debye (1912), încercînd o îmbunătăţire a teoriei căldurii specifice, fără a face presupuneri detaliate privind cuplarea dintre atomi, consideră solidul drept un continuu elastic şi izotrop [20, 21, 23—25].

În ipoteza unui mediu nedispers, Debye obţine spectrul de frecvenţă ca numărul de unde sonore, staţionare, avînd frecvenţa cuprinsă între ν şi $\nu + d\nu$ şi care conduce la următoarea relaţie pentru căldura specifică a solidului:

$$c_v = \frac{9Nk_B}{\nu_D^3}\int_0^{\nu_D} \nu^2 \left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1\right]^2}\, d\nu \qquad \text{(III.21)}$$

sau:

$$c_v = 9Nk_B\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 \exp(x)}{[\exp(x) - 1]^2}\, dx$$

în care $\theta_D = \frac{h\nu_D}{k_B}$ este „temperatura caracteristică Debye", iar $x = \frac{h\nu}{k_B T}$.

În cazul unui atom-gram de material relaţia (III. 21) devine:

$$C_v = 3RD_3\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \qquad \text{(III.22)}$$

în care

$$D_3\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = \frac{3}{x_D^3}\int_0^{x_D} \frac{x^4 \exp(x)}{[\exp(x) - 1]^2}\, dx \qquad \text{(III.23)}$$

reprezintă „funcţia Debye" care a fost tabelată de Beattie [25].

Funcţia Debye prezintă următoarele trăsături esenţiale:

a) este dependentă doar de un singur parametru (x_D);

b) la temperaturi joase $\left(T \leqslant \frac{\theta_D}{12}\right)$ conduce la expresia:

$$C_v = 3R\,\frac{4\pi^4}{5}\,\frac{T^3}{\theta_D^3}; \qquad \text{(III.24)}$$

c) la temperaturi suficient de ridicate ($T > \theta_D$) funcţia Debye poate fi aproximată cu unitatea, obţinîndu-se din nou valoarea limită prezisă de regula lui Dulong şi Petit ($C_v \cong 3R$) [25].

Dependenţa de temperatură a căldurii specifice de tipul $c_v = aT^3$ se dovedeşte a fi suficient de mulţumitoare, deoarece în domeniul temperaturilor joase la care ea se referă, sînt excitate doar modurile de vibraţie acustice pentru care aproximaţia continuului devine plauzibilă.

Însă atît teoria lui Einstein, cît şi cea a lui Debye sînt doar aproximative întrucît ambele fac presupuneri pivitoare la distribuţia de frecvenţă, $\varphi(\nu)$, a modurilor de vibraţie normale.

A doua metodă de determinare a spectrului de vibraţie, cunoscută sub numele de metoda lui Born şi von Karman (1912, 1913), este fundamental diferită [23—25]. Plecînd de la un set cunoscut de constante de forţă, metoda Born—von Karman urmăreşte rezolvarea riguroasă a sistemului de ecuaţii care descriu dinamica reţelei. De exemplu, în cazul unei reţele Bravais care conţine n atomi în celula elementară, ecuaţia seculară va genera 3 ramuri de frecvenţe acustice şi 3 $(n-1)$ ramuri optice [20—26]. De reţinut este faptul că, în domeniul temperaturilor joase, teoria Born — von Karman conduce la acelaşi rezultat ca şi teoria lui Debye ($c_v = a\ T^3$), oferind în plus o concordanţă mai bună cu datele experimentale din domeniul temperaturilor mai înalte.

Diferenţele dintre teoriile Einstein, Debye şi Born — von Karman sînt redate sugestiv în figura III. 1 prin diferenţele în spectrele lor de frecvenţă.

Este interesant de remarcat că funcţia de distribuţie Born — von Karman conţine două maxime, la frecvenţe una dublă faţă de prima, constituind astfel o justificare teoretică a relaţiei (III. 20) a lui Nernst şi Lindemann.

Interesul deosebit pentru studiul căldurii specifice în domeniul criogenic a fost trezit de constatarea că o serie de materiale sticloase anor-

ganice, cît şi solidele cristaline elementare, caracterizate printr-o puternică anizotropie a forţelor de interacţie, se abat de la comportarea Debye ($c_v = aT^3$), chiar şi la temperaturi mai mici de 4K [27].

Este, de exemplu, cazul substanţelor cristaline care prezintă o structură de straturi (galiu, grafit, arsen, nitrură de bor etc.), a căror căldură specifică prezintă o dependenţă de tip parabolic ($c_v = bT^2$), într-un interval apreciabil de temperatură [28].

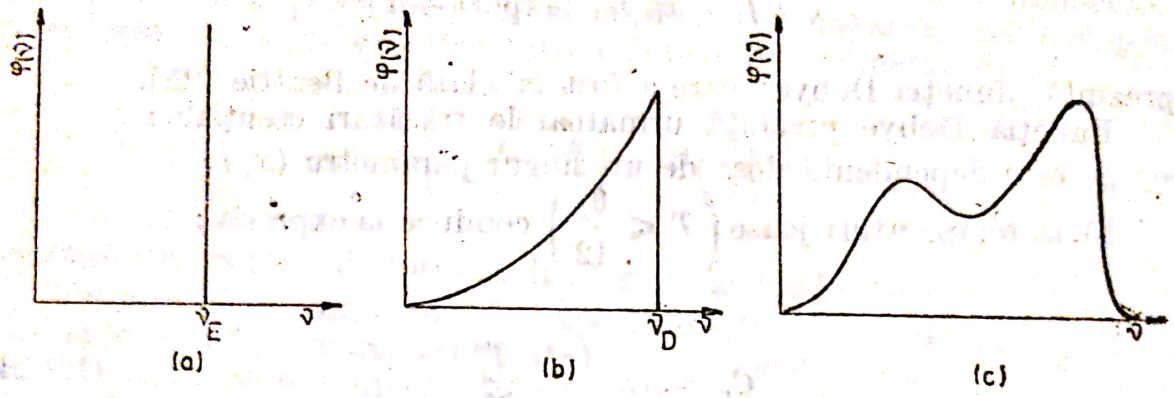


Fig. III.1. — Spectrul de frecvenţă al vibraţiilor de reţea : a — modelul Einstein ; b) modelul Debye ; c — modelul Born-von Karman.

Mai mult, în cazul unor solide caracterizate printr-o structură de lanţ (seleniu, telur, fosfor roşu, etc.) există un domeniu larg de temperatură în care căldura specifică este o funcţie aproximativ liniară de temperatură [29].

Studiul căldurii specifice a unor astfel de substanţe, caracterizate prin forţe de legătură puternice, covalente, după una sau după două direcţii, şi interacţii slabe, de tip van der Waals după celelalte direcţii, sînt considerate de Wunderlich substanţe de referinţă pentru explicarea comportării polimerilor [26].

În cazul polimerilor apar însă două aspecte suplimentare, esenţiale :

a) structura chimică este mult mai complexă ;

b) structura fizică este adesea metastabilă.

Complexitatea structurii chimice va fi reflectată într-o complexitate similară a spectrului de frecvenţă, în timp ce metastabilitatea structurii fizice va complica studiul căldurii specifice a polimerilor prin apariţia unor efecte de relaxare, dependente de timp şi de temperatură.

Capacitatea calorică a polimerilor, rezultat al integrării peste toate modurile de mişcare, va fi determinată de o multitudine de contribuţii ; trei dintre acestea sînt principale şi într-o primă aproximaţie pot fi considerate aditive :

1) vibraţiile de reţea (schelet), care constituie trăsătura fundamentală a spectrului de vibraţie al tuturor polimerilor ;

2) vibraţiile de grup (mai mult sau mai puţin cuplate cu vibraţiile de reţea) şi rotaţiile interne ;

3) defecte (goluri, defecte de lanţ, defecte de suprafaţă etc.).

Vibraţiile de schelet pot fi privite drept vibraţii ale unui lanţ format din unităţi rigide (asemenea unui şirag de mărgele) de masă corespunzătoare, în timp ce vibraţiile de grup vor reflecta modurile normale ale structurii detaliate a acestor unităţi.

Metoda determinării spectrului de frecvență al polimerilor prin analiza coordonatelor normale a fost dezvoltată de Miyazawa [30, 31, 32]. Scopul principal al unui astfel de calcul este de a stabili legătura dintre frecvențele vibraționale observate prin spectroscopie și structura și constantele de forță ale materialului.

Analiza vibrațională a polimerilor a cunoscut un progres deosebit [33], în special ca urmare a succeselor înregistrate în analiza difuziei inelastice a neutronilor termici și a tehnicii Laser-Raman [34].

Toate acestea au permis calcularea spectrului de frecvență pentru cîteva modele detaliate de polimeri, atribuite polietilenei [35, 36], polipropilenei [31,37] și polioximetilenei [38].

Rezultînd în urma unui proces de mediere peste toate modurile de vibrație, capacitatea calorică va fi relativ insensibilă la modificări ale spectrului vibrațional (în special la frecvențe înalte [25]). Astfel, încercarea de a obține spectrul de frecvență direct prin inversiunea curbei căldură specifică — temperatură, conduce la un spectru prea netezit [39].

Acest motiv, precum și complexitatea calculelor și dificultățile inerente în analiza vibrațională a polimerilor, a determinat ca teoria căldurii specifice a acestora să cunoască diferite abordări aproximative, care ar putea fi clasificate după următoarele două direcții generale:

1) tratamente matematice riguroase ale unor modele de structură simplificate [40, 41],

2) calcule aproximative avînd la bază modele de tip Debye [42, 43].

1. Stockmayer și Hecht dezvoltă, bazat pe metoda Born — von Karman [25, 26], un calcul matematic riguros în scopul evaluării spectrului de vibrație al unui model de cristal de polimer extrem de simplificat [40].

Deși mult prea simplificat acest model conține caracteristicile cele mai importante ale cristalelor de polimer: puternica anizotropie și rigiditatea înaltă a lanțului macromolecular.

Genensky și Newell [41] urmărind să surprindă trăsăturile caracteristice ale unei clase întregi de polimeri, încearcă un tratament analitic mai amplu al modelului Stockmayer și Hecht. Spectrul de vibrație este obținut sub forma a trei ramuri de frecvențe: două ramuri (ν_1 și ν_2) egale, atribuite vibrațiilor perpendiculare pe direcția lanțului și a treia (ν_3) corespunzătoare deplasărilor în lungul lanțului.

Autorii [41] definesc căldura specifică prin relația:

$$c = 1/3\ (2c_1 + c_3) \qquad \text{(III.25)}$$

c_1 și c_3 reprezentînd contribuțiile ramurilor ν_1 și ν_3 la căldura specifică. Calculele efectuate conduc la următoarele concluzii:

a) la temperaturi foarte joase dependența căldurii specifice de temperatură este de tipul T^3($c_1 \sim T^3$ și $c_3 \sim T^3$);

b) la temperaturi mai ridicate, dependența se schimbă: $c_1 \sim T^{5/2}$, iar $c_3 \sim T^3$, astfel că: $c = a \cdot T^{5/2} + b \cdot T^3$;

c) la temperaturi și mai înalte $c_1 \sim T^{1/2}$, iar $c_3 \sim T$, căldura specifică globală fiind din nou dată printr-o combinație liniară a acestora.

Starkweather [44], folosind valorile raportate în literatură pentru căldura specifică a polietilenei și politetrafluoretilenei, demonstrează validitatea teoriei Stockmayer și Hecht [40], delimitînd totodată și domeniul de aplicare.

2. Rezolvarea problemei căldurii specifice a unui solid conform teoriei Debye se aplică numai în aproximaţia unui continuu elastic şi izotrop, admis de această teorie. O astfel de reprezentare ar corespunde unor solide avînd atomii legaţi între ei prin forţe identice ca mărime după toate cele trei direcţii, adică aşa-numitelor structuri „homodinamice" ale lui Tarasov [42].

Trebuie reţinut însă că polimerii reprezintă un exemplu de structură prin excelenţă „heterodinamică", caracterizată prin forţe intermoleculare (dipolare, van der Waals, legături de hidrogen etc.), cu cel puţin un ordin de mărime mai slabe decît forţele în lungul lanţului macromolecular, astfel că un procedeu de extrapolare conform teoriei lui Debye, ar conduce la valori eronate pentru capacitatea calorică [45].

Un prim pas în tratarea căldurii specifice a polimerilor ar implica determinarea spectrului de frecvenţă al unui lanţ izolat [46]. În domeniul temperaturilor joase ($T \leqslant 0{,}1 \cdot \theta_1$) capacitatea calorică a lanţului izolat se va putea calcula după relaţia:

$$C_v = 3RD_1(\theta_1/T) \qquad \text{(III. 26)}$$

$D_1(\theta_1/T)$ reprezentînd funcţia Debye unidimensională, funcţie tabelată de Wunderlich [26, 47].

În cazul polimerilor solizi la temperaturi extrem de scăzute, deci pentru excitaţii de lungime de undă mare, se va manifesta şi cuplarea dintre lanţuri, astfel că se justifică aplicabilitatea modelului Debye tridimensional. În schimb, la temperaturi mai ridicate spectrul de frecvenţă va fi dominat mai ales de modurile normale de vibraţie ale lanţului izolat, pentru care va fi valabilă funcţia Debye unidimensională. La temperaturi şi mai mari trebuie ţinut seama şi de interacţia modurilor normale (efecte anarmonice) [26].

Aceste consideraţii fac plauzibilă încercarea lui Temperley [48] de a reda dependenţa de temperatură a căldurii specifice a polimerilor printr-o combinaţie de funcţii Debye uni- şi tridimensionale.

Un model continuu simplu care să reflecte natura complexă (uni- cît şi tridimensională) a polimerilor, a fost propus de Tarasov [42, 45]. În acest model se admite că toate modurile de frecvenţă joasă sînt tridimensionale, spectrul de frecvenţă calculîndu-se după modelul Debye tridimensional pînă la o frecvenţă limită ν_3, în timp ce vibraţiile de frecvenţă mai înaltă sînt tratate ca un continuu unidimesional cu frecvenţa limită (maximă) ν_1.

Spectrul de frecvenţă al polimerilor nu este cunoscut în detaliu decît în cîteva cazuri particulare.

Polietilena, polimerul liniar cel mai simplu, este totodată şi cel mai amplu studiat, atît din punct de vedere teoretic [39, 45, 47, 49—51, 54], cît şi experimental [9, 50—53]. Valorile căldurii specifice a polietilenei cunoscute pentru întreg domeniul de temperatură [45], împreună cu rezultatele studiilor spectroscopice (IR şi Raman), au înlesnit evaluarea întregului spectru de frecvenţă al acestui polimer.

În domeniul temperaturilor joase, contribuţia vibraţiilor optice la capacitatea calorică, redată printr-o sumă de termeni Einstein corespunzători $\left(C_v^{optic} = R \sum_i E_i\left(\frac{\theta_i}{T}\right)\right)$, este neglijabilă; de exemplu, contribuţia

vibraţiilor optice de frecvenţă joasă (720—1 460 cm^{-1}) la 120 K este doar de 2% [47].

Contribuţia vibraţiilor acustice se poate aprecia din diferenţa dintre capacitatea calorică totală şi valoarea atribuită contribuţiei vibraţiilor optice. Interpretarea acesteia în termenii spectrului acustic de vibraţie, s-a realizat pe baza unor modele cu grade diferite de aproximare [40, 45, 53, 55].

Datele experimentale împreună cu valorile calculate pe baza cîtorva modele teoretice sînt redate în tabelul III. 1.

TABELUL III.1

Date experimentale şi valori calculate ale capacităţilor calorice ale polietilenei

$T(K)$	Capacităţile calorice, (C_v/R), pe mol CH_2		
	Valori experimentale	Model Stockmayer	Model Tarasov
1	0,000 019	0,000 054	0,000 019
2	0,000 152	0,000 336	0,000 152
3	0,000 515	0,000 944	0,000 514
4	0,001 219	0,001 961	0,001 218
5	0,002 382	0,003 525	0,002 377
10	0,0162	0,0234	0,0190
20	0,1129	0,1125	0,1234
30	0,2548	0,235	0,2728
40	0,4045	0,364	0,4208
50	0,564	0,489	0,561
60	0,703	0,609	0,692
70	0,1828	0,724	0,817
80	0,939	0,833	0,932
90	1,042	0,938	1,038
100	1,136	1,037	1,134
110	1,228	1,130	1,221
120	1,298	1,218	1,298
130	1,376	1,301	1,370
140	1,454	1,378	1,433
150	1,525	1,452	1,494
160	1,595	1,530	1,550
170	1,672	1,602	1,607
180	1,743	1,674	1,663
190	1,1814	1,745	1,716
200	1,878	1,817	1,774
210	1,934	1,889	1,833
220	1,990	1,963	1,895
230	2,035	2,039	1,956
240	2,068	2,115	2,022
250	2,104	2,194	2,090
260	2,192	2,273	2,159
270	2,336	2,354	2,233
280	2,414	2,437	2,307
290	2,551	2,520	2,384
300	2,700	2,605	2,462

Scanned with OKEN Scanner

Se poate constata o concordanță remarcabilă între valorile experimentale și cele calculate pe baza modelului Tarasov, pentru un domeniu destul de larg de temperatură.

Modelul Tarasov a fost aplicat mai întîi la cauciuc [53] și politetrafluoroetilenă [45], iar apoi la un număr mare de alți polimeri și copolimeri [26], aproximația Tarasov continuînd să se bucure de cel mai mare succes printre teoriile căldurilor specifice ale polimerilor [45, 56, 57]. La temperaturi joase ea prezice o lege de tipul T^3:

$$\frac{C_v}{3R} = \frac{4}{5}\pi^4 \frac{T^3}{\theta_1 \theta_3^2} \qquad \text{(III. 27)}$$

care, pentru $\left(\frac{\theta_3}{\theta_1}\right)$ mic și $\left(\frac{\theta_1}{T}\right)$ suficient de mare se transformă într-o dependență liniară, redată prin relația:

$$\frac{C_v}{R} = \frac{\pi^2}{3} \frac{T}{\theta_1} \qquad \text{(III.28)}$$

În aproximația unui oscilator armonic, frecvențele de vibrație sînt proporționale cu $\left(\frac{\alpha}{m}\right)^{1/2}$, α fiind constanta de forță, iar m masa unității care vibrează [21, 22].

Comparînd pe acesată bază temperaturile θ rezultate din aproximația Tarasov pentru o serie de polimeri avînd lanțul atomilor de carbon (scheletul lanțului macromolecular) similar (tabelul III. 2) [58], se poate constata că:

TABELUL III.2

Temperaturile caracteristice θ_1 și θ_3 ale cîtorva polimeri

Polimerul	θ_1, K	A*)	B**)	θ_3, K
Polietilenă	540	1,00	1,00	147
Polistiren	320	0,50	0,43	41
Polipropilenă	480	0,82	0,89	—
Polibutadienă	580	—	—	—
Poliizopren	580	—	—	—
Politetrafluoretilenă	270	0,53	0,50	46
Policlorură de viniliden	260	0,54	0,48	—
Policlorură de vinil	350	0,67	0,65	175

*) A = rădăcina pătrată a raportului dintre masa grupei CH_2 și masele M_c corespunzătoare polimerilor tabelați;

**) B = raportul dintre temperatura caracteristică θ_1 a polimerului în discuție și θ_1 a polietilenei.

1. Temperatura θ_1 a PE se găsește față de θ_1 a celorlalți polimeri în rapoarte similare cu rapoartele rădăcinilor pătrate ale maselor medii (M_c) care revin unui atom de carbon din lanțul principal (M_c = masa unității

ce se repetă divizată la numărul atomilor de carbon scheletali ai unității de repetare), adică :

$$\frac{(\theta_1)_{polimer}}{(\theta_1)_{PE}} = \left[\frac{(M_c)_{PE}}{(M_c)_{polimer}}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(III. 29)}$$

2. Temperaturile θ_3 nu respectă această regularitate.

Se poate deci afirma că, în domeniul de temperatură în care căldura specifică este determinată în principal de parametrul θ_1, diferența între capacitățile calorice ale unor astfel de polimeri este corelată direct cu diferența între masele M_c corespunzătoare ; așadar, în astfel de condiții, capacitatea calorică poate fi imaginată ca suma contribuțiilor specifice diferitelor grupări atomice din componența unităților de repetare.

Această metodă de evaluare a capacității calorice, cunoscută sub numele de „schema aditivității" a fost propusă de Wunderlich și Jones [58].

Literatura de specialitate menționează și alte metode de estimare a capacității calorice a polimerilor, avînd la bază diferite corelații empirice între căldura specifică a polimerului în fază solidă și masa unității sale de repetare [59, 60], numărul elementelor de vibrație independentă din verigă [61] și altele [62, 63]. Schema aditivității rămîne însă metoda cea mai fundamentată din punct de vedere fizic, bucurîndu-se de un deosebit succes [62, 64].

Pe de altă parte, temperaturile θ_3, care „guvernează" capacitatea calorică la temperaturile cele mai joase, permit aprecierea mărimii forțelor intermoleculare ; spre exemplificare, referindu-ne la datele din tabelul III.2, putem afirma că forțele intermoleculare din PVC și PE sînt cu mult mai puternice decît cele din PTFE sau PS.

Pe baza celor expuse mai sus se poate afirma că, în domeniul temperaturilor criogenice (pînă la aproximativ 60 K), ne putem aștepta la o dependență puternică a căldurii specifice a polimerilor de cristalinitatea, dimensiunea cristalitelor și mărimea forțelor intermoleculare [26].

La temperaturi intermediare (pînă aproape de temperatura tranziției sticloase), domeniu de aplicabilitate a funcției de distribuție Debye unidimensionale, căldura specifică nu va fi simțitor afectată de gradul de ordonare sau de dimensiunea cristalitelor ; în acest domeniu de temperatură devin active și alte moduri de mișcare, diferite de vibrațiile scheletale sau de grup.

Analizînd însă contribuția rotației grupelor laterale la capacitatea calorică a polimerilor, O'Reilly și Karasz [65] constată că nu poate fi vorba de o simplă aditivitate. Astfel, de exemplu, prin substituția unui atom de hidrogen din polietilenă cu o grupă metil rezultînd polipropilena, căldura specifică a acesteia nu este echivalentă cu cea corespunzătoare polietilenei plus contribuția rotației interne a grupei metil (figura III.2).

Similar, în cazul poliizobutilenei sau al polibutenei simpla aditivitate conduce la valori subestimate ale capacităților calorice corespunzătoare. Această comportare poate fi explicată prin aceea că substituția atomului de hidrogen cu o grupare atomică dată, afectează sensibil și spectrul de vibrație al lanțului principal însuși, conducînd la grade de libertate vibrationale suplimentare [26, 65].

O altă contribuție importantă la capacitatea calorică în acest domeniu de temperatură, își are originea în modificările conformaționale ale polimerilor [65, 66].

Deşi astfel de procese moleculare (rotaţia grupelor laterale şi schimbările conformaţionale) îşi au contribuţia lor la capacitatea calorică a polimerilor, ele totuşi nu sînt suficient de cooperative pentru a conduce la variaţii bruşte ale căldurii specifice [65], explicîndu-se prin aceasta şi relativa insensibilitate a metodei calorimetrice, comparativ cu tehnicile dielectrice, mecanice, spectroscopice etc., în studiul diverselor procese de relaxare moleculară.

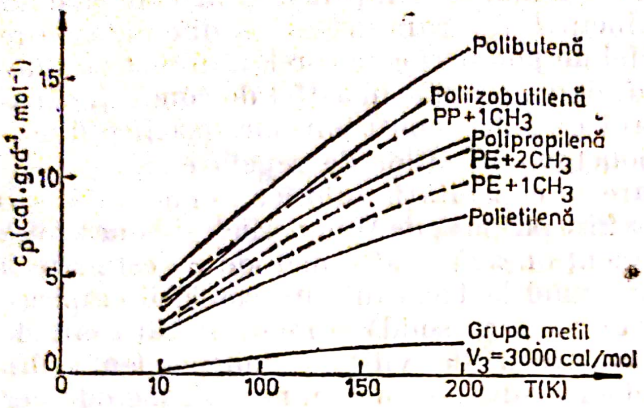
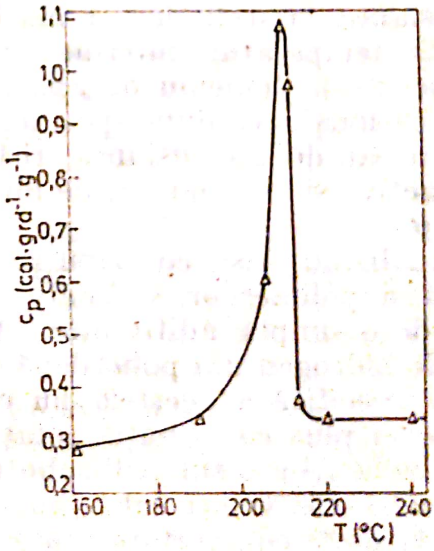


Fig. III.2. — Căldura specifică a polietilenei, polipropilenei, poliizobutilenei şi polibutenei funcţie de temperatură; liniile punctate reprezintă curbele calculate în ipoteza aditivităţii contribuţiei rotaţiei interne a grupei metil (bariera de potenţial $V_0 = 3000$ cal/mol), la capacitatea calorică a polietilenei.

Din punct de vedere practic studiul căldurilor specifice ale polimerilor permite observarea doar a tranziţiei sticloase şi a topirii, procese puternic cooperative, care implică participarea simultană a unui număr mare de unităţi de lanţ, într-un interval relativ îngust de temperatură [26, 53, 65].

Comportarea polimerilor în procesul de topire demonstrează că acesta se manifestă ca o tranziţie de fază de ordinul I, căruia i se poate asocia o căldură latentă de topire şi o variaţie corespunzătoare de volum

Fig. III.3 — Căldura specifică a policlorotrifluoretilenei în vecinătatea temperaturii de topire.



[67]. Procesul de cristalizare a polimerilor fiind însă limitat de factori cinetici, starea solidă rezultată se va găsi departe de starea cerută de condiţiile echilibrului termodinamic. Aşa se explică caracterul relativ difuz al topirii polimerilor, manifestat printr-un interval de topire de 10—15° [52, 67] (figura III. 3).

Dezvoltarea calorimetriei dinamice (DSC) a permis realizarea unor studii aprofundate privind efectul istoriei termice a probei asupra comportării sale la topire. Aspectul multiplu (mai frecvent dublu) endoterm al curbelor DSC a fost explicat fie în termenii unei distribuţii discontinue a dimensiunilor cristalitelor [68], a unei reorganizări către o structură mai perfectă [69, 70], fie ai unor procese de topire (sau pretopire) şi de recristalizare ulterioară în structuri termodinamic mai stabile [71, 72].

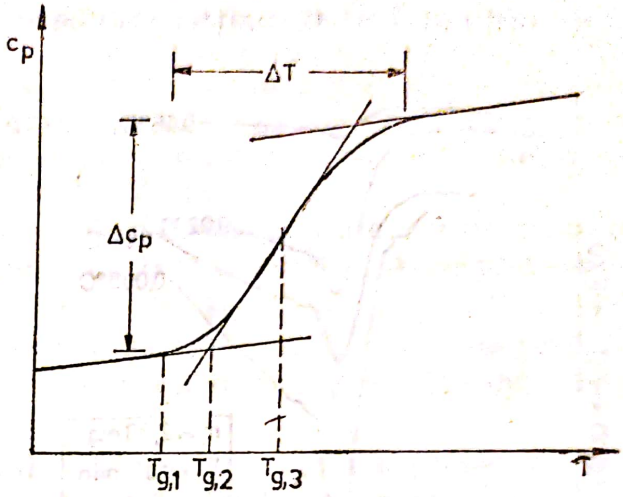


Fig. III.4 — Reprezentare schematică a diferitelor modalităţi de determinare a temperaturii T_g.

În absenţa unei teorii bine fundamentate a tranziţiei sticloase [73—80], este practic imposibil de a da o definiţie riguroasă temperaturii T_g. Diferitele metode de determinare a T_g, întîlnite în literatură, au la bază convenţii arbitrare care să permită localizarea unei astfel de mărimi de neechilibru, fără a constitui însă criterii riguroase ale tranziţiei sticloase [81].

Tranziţia sticloasă corelată cu pierderea anumitor grade de libertate a mobilităţii interne prin răcire, va fi descrisă printr-o reducere bruscă a căldurii specifice în acest domeniu de temperatură [61, 82—87] (fig. III. 4).

Determinarea T_g, plecînd de la o asemenea dependenţă, are la bază convenţii diferite conform cărora T_g s-a identificat cu:

a) temperatura la care începe să se manifeste discontinuitatea în curba $c_p(T)$, ($T_{g,1}$) [86, 88—91];

b) intersecţia liniei de bază cu porţiunea înclinată a curbei, ($T_{g,2}$) [86, 88, 92];

c) temperatura la jumătatea creşterii în c_p, ($T_{g,3}$) [86, 93].

Alţi autori au recomandat drept indiciu sensibil al tranziţiei sticloase saltul în curba $\frac{c_p}{T}$ (T), T_g indentificîndu-se cu temperatura la jumătatea creşterii $\Delta \frac{c_p}{T}$ [7, 61, 94—97], funcţia $\frac{c_p}{T}$ (T) constituind totodată o măsură a vitezei de variaţie a entropiei sistemului cu temperatura.

Fiind o măsură a raportului dintre solicitarea exterioară şi viteza rearanjărilor moleculare, este de aşteptat ca valorile T_g experimentale să depindă într-o foarte mare măsură de scala de timp experimental. Aceasta explică valorile mult diferite (10—15°) ale T_g, obţinute prin tehnici şi metode diferite, indicînd în acelaşi timp că aceste valori nu sînt direct comparabile, ci trebuie să fie tratate independent [84, 86].

Caracterul relaxaţional al tranziţiei sticloase este convingător ilustrat şi de dependenţa temperaturii T_g de viteza de încălzire în măsurătorile

dinamice (dilatometrice sau termice) [87, 98, 99], recomandîndu-se utilizarea valorilor raportate la o viteză de încălzire zero (sau la o viteză standard) [83, 98].

Problema efectului vitezei de încălzire asupra determinării T_g s-a complicat odată cu constatarea că în cazul utilizării unor probe mici, într-un calorimetru DSC de mare sensibilitate, se pot obține curbe de tipul diagramelor de topire, după cum se arată în figura III.5 [99], această comportare fiind interpretată de unii autori ca un indiciu al unui caracter parțial de ordinul I al tranziției sticloase [99—103].

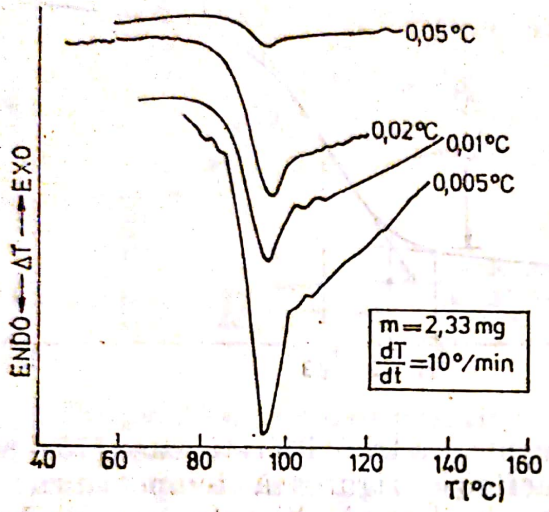


Fig. III.5. — Efectul creșterii sensibilității instrumentale asupra curbelor DTA ale polistirenului.

O astfel de reprezentare s-a dovedit ulterior a fi incorectă, stabilindu-se totodată că explicația fenomenului trebuie căutată în caracterul relaxațional al tranziției sticloase înseși, determinat de natura de neechilibru („înghețată") a acesteia [79, 103].

Natura „înghețată" a stării sticloase generează un „potențial" îndreptat către anularea „tensiunilor interne", determinînd desfășurarea unor procese de relaxare în vecinătatea tranziției sticloase care, funcție de viteza de încălzire și de istoria termică a probei, pot condiționa apariția unor maxime în studiile dilatometrice și termice dinamice, similare tranzițiilor de ordinul I [99, 100, 109].

Caracterul similar tranziției de ordinul I este mai pregnant în cazul unor probe sticloase obținute prin răcire lentă din topitură și reîncălzite apoi rapid prin domeniul tranziției sticloase [99—103].

Analizînd comportarea termică a diferitelor sticle organice tratate termic (annealed), Perrie demonstrează convingător că simpla constatare a unei creșteri bruște de entalpie în curbele DSC (sau DTA) nu constituie un criteriu suficient pentru postularea unei tranziții de ordinul I [106].

Bazele termodinamice ale proceselor de relaxare, responsabile pentru efectele dependente de timp ale capacității calorice în regiunea tranziției sticloase, au fost discutate detaliat de Davies și Jones [107, 108].

Aceste considerații au constituit ulterior cadrul teoretic general pentru analizele cantitative ale proceselor de relaxare entalpică în urma diverselor tratamente termice ale sticlelor călite (quenched) sau deformate mecanic [110—112]. Procesul de tratare termică poate determina pe lîngă apariția unui vîrf caracteristic și deplasarea tranziției sticloase spre temperaturi mai ridicate [103].

Studiul unor astfel de procese de relaxare entalpică în condiţii adiabatice conduce întotdeauna la modificarea vitezei de încălzire a sistemului calorimetric (thermal drift) pozitivă sau negativă după cum proba a fost călită („quenched") sau tratată termic („annealed"-răcită lent, sau menţinută un anumit timp la temperaturi puţin sub T_g) [84, 88, 103, 113]; viteza de variaţie a temperaturii atinge un maxim exact la T_g, constituind astfel un mijloc extrem de sensibil de localizare a tranziţiei sticloase în cazul polimerilor cu cristalinitate ridicată [88].

Analizînd creşterile în capacităţile calorice ale diferitelor materiale sticloase (polimere şi nepolimere), la trecerea prin regiunea tranziţiei sticloase, Wunderlich stabileşte că valorile acestora pot fi explicate pe baza conceptului de unitate mobilă fundamentală [58, 75] care ar reprezenta segmentul molecular cel mai mic, a cărui mişcare mai poate determina o schimbare a numărului golurilor de echilibru [75].

Calculată pe mol de astfel de unităţi fundamentale, creşterea în capacităţile calorice la trecerea prin regiunea tranziţiei sticloase apare ca o constantă, egală cu 2,7 ± 0,5 cal/grd.mol unităţi.

În cazul polimerilor semicristalini saltul în c_p la trecerea prin domeniul tranziţiei sticloase poate constitui o măsură a gradului de cristalinitate [61, 114].

Datele din literatură au condus la concluzia că o reprezentare exactă a capacităţii calorice a unui polimer 100% cristalin, între T_g şi T_{topire}, se poate obţine printr-o extrapolare liniară a curbei $c_p(T)$ din domeniul de temperatură de sub T_g (figura III. 6), astfel de extrapolări permiţînd estimarea funcţiilor termodinamice ale formelor cristaline [115, 116].

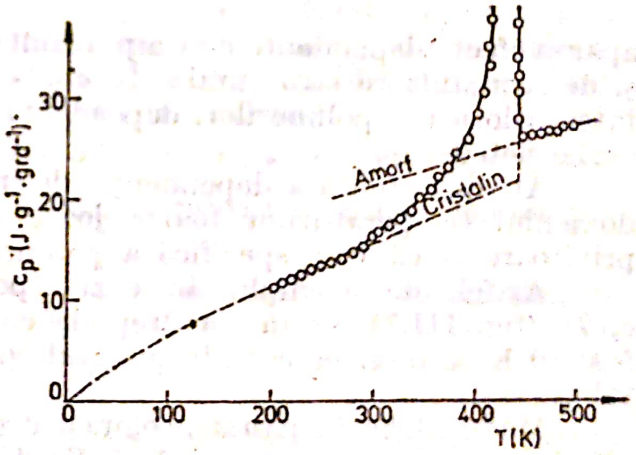


Fig. III.6. — Capacitatea calorică a unei probe de polipropilenă izotactică cristalizată din topitură.

Pe de altă parte, capacitatea calorică a polimerului total amorf poate fi obţinută printr-o extrapolare similară a datelor din domeniul topiturii; în felul acesta se poate evalua $(\Delta C_p)_{T_g}$ pentru polimerul în fază complet amorfă, obţinîndu-se de exemplu în cazul polipropilenei (fig. III. 6) valoarea $(\Delta C_p)_{T_g} = 12{,}2 \pm 0{,}4$ J/grd. mol unităţi, în bună concordanţă cu regula incrementului constant în c_p a lui Wunderlich [75, 58].

În concluzie, se poate afirma că în cazul polimerilor capacitatea calorică este rezultatul unei multitudini de contribuţii, nu întotdeauna aditive: vibraţii de reţea şi vibraţii de grup, rotaţii ale grupelor laterale, modificări conformaţionale, mişcarea segmentelor de lanţ etc; calculul teoretic al căldurii specifice a polimerilor este prin urmare o problemă deosebit de

complicată care nu a fost încă rezolvată, decît cu diferite grade de aproximaţie. În domeniul criogenic căldura specifică, determinată în principal de spectrul vibraţiilor scheletale şi de mişcarea grupelor laterale, va depinde într-o anumită măsură de structura fizică a polimerului : gradul de cristalinitate, dimensiunea cristalelor etc. Urmează apoi un domeniu larg de temperatură (pînă aproape de T_g), în care capacitatea calorică prezintă o dependenţă de temperatură aproximativ liniară.

La temperaturi mai ridicate dependenţa structurii polimerilor de istoria lor termică explică într-o mare măsură lipsa de reproductibilitate a datelor din literatură ; în plus, în acest domeniu de temperatură ($T \geqslant T_g$)

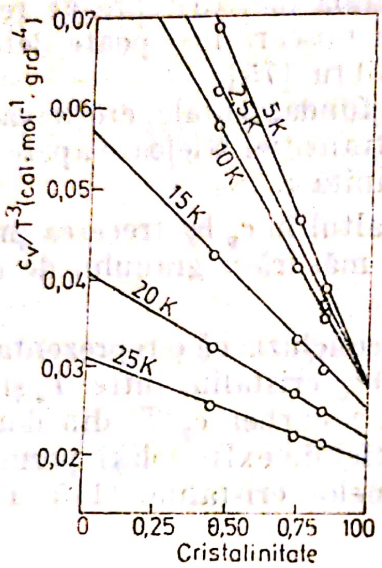


Fig. III.7. — Dependenţa căldurii specifice a polietilenei la temperaturi joase de gradul de cristalinitate.

apar şi efecte dependente de timp, rezultat al diferitelor procese de relaxare şi de reorganizare structurală. În ciuda contribuţiilor multiple la capacitatea calorică a polimerilor, dependenţa $c_p(T)$ este redată în general prin curbe netede.

Analiza atentă a dependenţei de cristalinitate a căldurilor specifice în domeniul temperaturilor foarte joase a condus la informaţii preţioase privitoare la căldura specifică a polimerilor amorfi [45, 117].

Astfel, de exemplu în cazul polietilenei dependenţa raportului c_v/T^3 (fig. III.7) arată că dreptele corespunzătoare temperaturilor 2,5, 5 şi 10 K se intersectează în punctul corespunzător polietilenei total cristaline.

Modificările în panta aceloraşi drepte (care se micşorează atît sub, cît şi deasupra temperaturii de 5 K) denotă că partea amorfă prezintă o dependenţă de temperatură a căldurii specifice, sensibil diferită de cea de tipul T^3 [122]. Această concluzie a fost confirmată şi în cazul PMMA şi a PS, fiind evidenţiată prin apariţia unor „cocoaşe" în graficul c_v/T^3 (T)[118].

III.4. Tehnica experimentală

Subiectul calorimetriei este foarte vast, iar tehnica experimentală extrem de variată. Literatura de specialitate este bogată în monografii [1,119—126], lucrări de sinteză [127—136] şi numeroase lucrări originale. În cele 300 de lucrări citate de Skinner în anul 1962 cu privire la calorime-

tria de reacţie au fost descrise peste 200 de tehnici experimentale diferite [119].

Numărul enorm de mare de calorimetre prezentate în literatură justifică interesul manifestat pentru o sistematizare în acest domeniu. Orice ipoteză care scoate în evidenţă caracteristicile esenţiale ale unei familii de calorimetre (mărimea fizică menţinută constantă, parametrul termic măsurat etc.), poate constitui desigur un criteriu de clasificare [121, 136].

În discuţia şi analiza metodelor calorimetrice se idealizează frecvent împărţirea calorimetrului în două părţi : vasul sau celula calorimetrică în care se desfăşoară procesul termic (incinta internă) şi o manta înconjurătoare simetrică (incinta externă).

Lipsa unui material termic perfect izolant generează întreaga problematică a calorimetriei. Funcţie de gradul de izolare termică dintre vasul de reacţie şi mediul înconjurător se obişnuieşte să se distingă două tipuri de calorimetre : adiabatice şi izoterme. Deşi logică, această clasificare este destul de subiectivă întrucît gradul de izolare termică nu este cunoscut totdeauna cantitativ.

O imagine mai cuprinzătoare a diferitelor aspecte ale calorimetriei este conţinută de însăşi ecuaţia care descrie bilanţul termic general al procesului sau fenomenului ce se desfăşoară în vasul calorimetric :

$$W(t) = K\mathrm{d}(\Delta T_c)/\mathrm{d}T + p(T_c - T_m) \qquad \text{(III.30)}$$

în care $W(t)$ descrie viteza desfăşurării efectului termic (puterea calorică instantanee), $\mathrm{d}(\Delta T_c)/\mathrm{d}T$ viteza de schimbare a temperaturii calorimetrului, K capacitatea calorică a calorimetrului şi conţinutului său (echivalentul în apă al calorimetrului), T_c şi T_m temperatura vasului calorimetric (incintei interne) şi respectiv a mediului înconjurător (incintei externe), iar p constanta de flux termic (constanta de pierderi calorice).

În forma sa integrată relaţia (III.30) arată că producerea unei cantităţi mici de căldură $\delta Q \left(= \int W(t)\,\mathrm{d}t\right)$ va determina o modificare în temperatura calorimetrului $\Delta T_c = K \int \frac{\mathrm{d}(\Delta T_c)}{\mathrm{d}t}\,\mathrm{d}t$, precum şi un schimb de căldură cu mediul înconjurător, $\int p(T_c - T_m)\,\mathrm{d}t$.

O clasificare cu caracter mai general a calorimetrelor poate fi realizată pe baza parametrilor cuprinşi în ecuaţia (III. 30) [132], putîndu-se deosebi următoarele cazuri particulare :

1. T_m = constant ; T_c, variabil.

Este cazul calorimetrelor cunoscute sub denumirea de calorimetre izoperibol [120, 121, 137], larg răspîndite datorită uşurinţei de a realiza un mediu de temperatură constantă ; (se întîlnesc uneori şi sub denumirea improprie de calorimetre izoterme). Parametrul măsurat în acest caz este T_c în funcţie de timp, valoarea constantei de pierderi calorice (p) determinînd corecţiile ce se impun.

Raportul dintre capacitatea calorică a calorimetrului (plus conţinutul său) (K) şi constanta (p) care determină mărimea fluxului de căldură între calorimetru şi manta, defineşte constanta de timp a calorimetrului.

Scanned with OKEN Scanner

Un caz particular îl constituie calorimetrele caracterizate printr-o constantă de timp foarte mică (p foarte mare), larg utilizate în analiza cinetică a proceselor studiate. Denumite de Zielenkievicz [138] calorimetre neizoterme — neadiabatice, această categorie include calorimetrele de flux caloric sau de conducţie, instrumente larg întîlnite în microcalorimetrie [119, 125, 128, 139].

2. $T_m = T_c =$ constant.

Aceste condiţii sînt proprii calorimetrelor izoterme, în care efectul termic analizat produce o schimbare de fază (topire, vaporizare) a unei substanţe, la temperatura sa de tranziţie. Cel mai frecvent întîlnit este calorimetrul cu gheaţă (calorimetrul Bunsen) [137, 140]; dacă 0°C nu este o temperatură convenabilă de lucru se pot folosi tranziţiile izoterme ale altor substanţe: topirea difenileterului ($T_c = 26{,}9$°C) [141, 142], vaporizarea tetraclorurii de carbon ($T_c = 74-76$°C) [141] etc.

Parametrul măsurat este schimbarea δV de volum, asociată transformării de fază respective:

$$\delta Q_i = \frac{\Delta H}{\Delta V}\,\delta V \qquad \text{(III.31)}$$

ΔH şi ΔV reprezentînd variaţiile molare de entalpie şi respectiv de volum caracteristice transformării de fază a substanţei de lucru. În această categorie pot fi incluse şi calorimetrele cu curgere labirint [126, 143]; de această dată vasul calorimetric este înconjurat cu un sistem de conducte, constituind un labirint prin care circulă un fluid (apă) cu viteză şi temperatură iniţială constante. Cantitatea de căldură se determină cunoscînd volumul de fluid debitat şi diferenţa dintre temperatura la intrare şi la ieşire din labirint.

3. $T_c = T_m =$ constant.

Această condiţie este caracteristică calorimetrelor adiabatice [127, 133, 137]. În realitate însă nu există nici un calorimetru absolut adiabatic [121]. Adiabacitatea poate fi îmbunătăţită prin:

1) minimalizarea diferenţei de temperatură dintre vasul calorimetric şi incinta exterioară,

2) micşorarea constantei de pierderi calorice,

3) reducerea timpului în care are loc schimbul de căldură.

Vasele Dewar constituind incinte cvasiadiabatice, au fost larg utilizate în special la temperaturi inferioare temperaturii camerei şi pentru procese termice de durată nu prea lungă. Dezvoltarea echipamentelor electronice a condus la realizarea unor calorimetre adiabatice în care temperatura incintei externe urmăreşte automat şi îndeaproape temperatura vasului calorimetric.

Determinările calorimetrice sînt prin natura lor comparative, calorimetrul servind la compararea unor efecte termice necunoscute cu altele cunoscute [121, 127]. Aceasta implică o operaţie de calibrare a calorimetrului prin efecte calorice cunoscute, provenite de la surse electrice, chimice, radiante etc. [1, 127, 134]. Caracterul comparativ al măsurătorilor calorimetrice a condus la utilizarea unui sistem diferenţial, asigurîndu-se pe această cale o reducere apreciabilă a erorilor sistematice şi întîmplătoare [119, 121, 125, 126].

Alegerea metodei calorimetrice depinde de o serie de factori printre care menţionăm [121]: domeniul de temperatură la care se desfăşoară experienţa, mărimea efectului termic global, viteza de desfăşurare a procesului termic, durata acestuia, precizia dorită, proprietăţile materialului studiat, aparatura disponibilă etc.

În ceea ce priveşte metoda calorimetrică recomandată pentru determinarea capacităţii calorice a solidelor, aceasta depinde în principal de domeniul de temperatură, de precizia urmărită precum şi de natura substanţei analizate.

Pînă la aproximativ 600 K, domeniu de temperatură de larg interes pentru polimeri, metoda frecvent folosită este calorimetria adiabatică

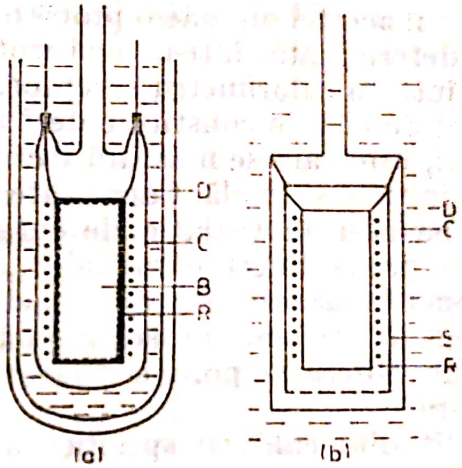


Fig. III.8. — Calorimetru adiabatic de tip Nernst.

[26, 53, 104]. Majoritatea calorimetrelor adiabatice utilizate în domeniul temperaturilor joase constituie versiuni modernizate ale calorimetrului dezvoltat de Nernst. Într-o reprezentare schematică (fig. III.8) acesta constă din vasul calorimetric (B) care conţine substanţa de studiat; vasul (B) prevăzut cu o rezistenţă de încălzire (R) şi un termometru rezistiv (în general ambele din platină) este suspendat într-un recipient vidat (C). Întregul sistem este imersat în lichidul de răcire (azot, hidrogen sau heliu lichid, funcţie de temperatura dorită) conţinut în vasul Dewar (D). Iniţial recipientul (C) este umplut cu heliu gazos la o presiune redusă (~ 1 mm Hg) în scopul de a accelera atingerea echilibrului termic la temperatura termostatului; ulterior vasul (C) este vidat din nou realizîndu-se o bună izolare termică a vasului calorimetric (B). La temperaturi mai mari de 20 K pierderile de căldură prin radiaţie ($\sim T^4$) devin apreciabile. Această dificultate a fost rezolvată prin introducerea în vasul (C) a unei incinte adiabatice suplimentare (S) (figura III. 8 b).

Există două metode generale de operare în calorimetria adiabatică [121]: una prin încălzire continuă, iar cealaltă prin încălzire intermitentă.

În prima metodă vasul calorimetric şi incinta de temperatură controlată sînt încălzite la o putere electrică (W) constantă, înregistrîndu-se timpul după care temperatura atinge o valoare prestabilită (indicată prin creşterea R_T a rezistenţei termometrului). Capacitatea calorică se obţine din relaţia:

$$C_p = W\left(\frac{dR_T}{dT}\right)\frac{\Delta t}{\Delta R_T} \qquad \text{(III. 32)}$$

$\frac{dR_T}{dT}$ fiind coeficientul de temperatură al rezistenţei termometrului.

În cea de a doua metodă, vasul calorimetric este încălzit un interval de timp cunoscut cu o putere constantă, temperatura calorimetrului fiind măsurată după atingerea echilibrului termic. Controlul adiabacităţii este întrucîtva îngreunat de schimbările bruşte în puterea de alimentare electrică a incintei adiabatice, care intervin la începutul şi la sfîrşitul perioadelor de încălzire.

Încălzirea intermitentă este recomandată mai ales pentru studiul tranziţiilor de fază cînd, prin creşteri mici de temperatură, pot fi asigurate rezoluţii foarte bune.

În domeniul temperaturilor mai înalte (peste 600 K) calorimetria adiabatică devine impracticabilă, capacitatea calorică determinîndu-se cu precizie mai bună prin intermediul unui calorimetru de „cădere" [137]. Conform acestei metode o probă de masă cunoscută încălzită la o temperatură determinată, într-o zonă izotermă a unui cuptor, este lăsată să cadă liber într-un calorimetru receptor, de obicei izoterm sau izoperibol. Calorimetrul de cădere constituie deci un exemplu de utilizare a metodei amestecului, prin care se măsoară incrementul în entalpia probei între cele două stări, iniţială şi finală. Capacitatea calorică se obţine din panta curbei care exprimă această variaţie de entalpie funcţie de temperatura la care s-a încălzit proba. Succesul metodei „de cădere" depinde de revenirea completă a probei la aceeaşi stare termodinamică de referinţă. Răcirea rapidă a probei, inerentă în această metodă, determină inaplicabilitatea calorimetriei de cădere la polimeri datorită caracterului metastabil al structurii acestora.

Studiul căldurii specifice a polimerilor s-a realizat în majoritatea cazurilor prin calorimetrie adiabatică cu încălzire intermitentă la o viteză sub 1°/minut. Această viteză de încălzire a fost menţinută pe o durată atît de lungă, încît raportul $\Delta T/T$ să rămînă suficient de mic.

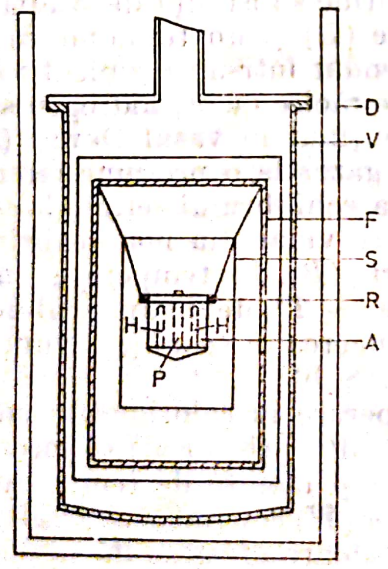


Fig. III.9. — Schema calorimetrului adiabatic realizat de Karasz şi O'Reilly.

Unul din calorimetrele frecvent utilizate în ultimul timp este cel descris de Karasz şi O'Reilly [144]. Este vorba de un aparat aproape complet automatizat (figura III.9) care acoperă un domeniu de temperatură de la 15 K pînă la 600 K cu o precizie de 0,1 —0,2%. Creuzetul (A) încărcat cu probă este suspendat în interiorul unei incinte adiabatice (S). Diferenţa principală faţă de alte calorimetre descrise anterior constă în interpunerea

unei incinte suplimentare (F) între mantaua adiabatică (S) și incinta vidată (V). Pentru operare la temperaturi reduse, întregul sistem este imersat în vasul Dewar (D) care conține azot sau hidrogen lichid. Menținînd incinta (F) la o temperatură apropiată (puțin sub) de temperatura de lucru, puterea consumată pentru menținerea adiabacității este aproape independentă de temperatura de lucru; așa se explică precizia aproximativ constantă într-un interval atît de larg de temperatură. Creuzetul confecționat din argint sub forma unui cilindru de înălțime aproximativ egală cu diametrul său, este prevăzut cu trei inserții pentru a plasa termometrul rezistiv din platină (P) și două rezistențe de încălzire (H). Calorimetrul este încălzit cu 15°/oră, pentru intervale de timp ce variază între 0,1 și 1 oră. Creșterea de temperatură este determinată prin intermediul unei punți Mueller cuplată cu un nanovoltmetru ca element de nul, asigurîndu-se astfel o sensibilitate în temperatură de 0,0002°. Capacitatea calorică medie este dedusă prin relația:

$$\bar{C}_p = \frac{\Delta H}{\Delta T \cdot n} \qquad \text{(III.33)}$$

ΔH fiind cantitatea de energie electrică consumată pentru încălzirea sistemului cu $\Delta T°$, iatr n, numărul de moli de substanță.

Una din dificultățile principale întîlnite în cazul calorimetriei adiabatice la polimeri este determinată de conductibilitatea lor termică redusă (în special la temperaturi joase). Densitatea mică de împachetare a polimerilor a condiționat utilizarea unor probe relativ mari pentru a crește capacitatea calorică a polimerului în raport cu cea corespunzătoare vasului calorimetric. Din cele de mai sus rezultă o valoare foarte mică pentru difuzivitatea termică a polimerilor ($D = k/\rho c$, k fiind conductibilitatea termică, ρ densitatea, iar c căldura specifică), necesitînd astfel un timp prea lung pentru atingerea echilibrului termic.

În scopul depășirii acestor dificultăți s-au propus diferite soluții dintre care menționăm:

1) secționarea probei în bucăți mici și închiderea ei într-o capsulă din aluminiu conținînd ^{4}He la o presiune de 10 mm Hg, drept agent de schimb termic [116];

2) prepararea probei sub formă de sandvich, polimer — foiță din aur [84];

3) prepararea probei din pulbere de polimer prin presarea acesteia în amestec cu pulbere de cupru [145].

Chiar și în aceste situații determinarea capacității calorice în condiții adiabatice, în vecinătatea temperaturii de tranziție sticloasă a unui polimer amorf sau semicristalin conduce, după cum s-a arătat, la o variație a vitezei de încălzire a sistemului calorimetric (thermal drift) ca urmare a procesului de relaxare entalpică [84, 88].

Prin urmare, determinările discontinue și relativ lungi la temperaturi apropiate de tranziția sticloasă și mai mari, pun în evidență instabilitatea termodinamică a polimerilor și doar o încălzire continuă și relativ rapidă ar preveni schimbări ireversibile ale probei în timpul măsurătorii, permițînd evaluarea corectă a capacității sale calorice.

Așa a apărut necesitatea utilizării unor calorimetre dinamice de înaltă sensibilitate și care să permită încălzirea rapidă a probei [146], descrise în capitolul ce urmează.

BIBLIOGRAFIE

1. J. M. Sturtevant, „Techniques of Organic Chemistry", vol. I. „Physical Methods of Organic Chemistry", editor A. Weissberger, partea I, cap. X, Interscience, New York, 1959.
2. I. P. Bazarov, „Termodinamica", Edit. tehnică, București, 1962.
3. V. Bares, B. Wunderlich, *J. Polym. Sci.*, **A-2-11**, 397 (1973).
4. F. J. Boerio, D. C. Cornell, *J. Polym. Sci.*, **A-2-11**, 391 (1973).
5. C. L. Choy, *J. Polym. Sci.*, **A-2-13**, 1263 (1975).
6. R. W. Warfield, M. C. Petree, *J. Polym. Sci.*, **55**, 497 (1961).
7. R. W. Warfield, R. Brown, *Kolloid Z.*, **185**, 63 (1962).
8. R. W. Warfield, M. C. Petree, *Makromol. Chem.*, **51**, 113 (1962).
9. F. S. Dainton, D. M. Evans, F. E. Hoare, T. P. Melia, *Polymer*, **3**, 263 (1962).
10. T. P. Melia, G. A. Clegg, A. Tyson, *Makromol. Chem.*, **112**, 84 (1968).
11. G. A. Clegg, T. P. Melia, A. Tyson, *Polymer*, **9**, 75 (1968).
12. G. A. Clegg, D. R. Gee, T. P. Melia, *Makromol. Chem.*, **116**, 130 (1968).
13. G. A. Clegg, D. R. Gee, T. P. Melia, *Makromol. Chem.*, **119**, 184 (1968).
14. G. A. Clegg, D. R. Gee, T. P. Melia, *Makromol. Chem.*, **120**, 210 (1968).
15. G. A. Clegg, D. R. Gee, T. P. Melia, *Makromol. Chem.*, **132**, 203 (1968).
16. R. W. Warfield, M. C. Petree, *J. Polym. Sci.*, **A-2-5**, 791 (1967).
17. B. V. Lebedev, I. B. Rabinovich, L. Ya. Martinenco, *Visokomol. Soedn.*, **9**, 1640 (1967).
18. S. Bywater, D. J. Worsfold, *J. Polym. Sci.*, **58**, 571 (1962).
19. M. S. Sheiman, I. B. Rabinovici, Yu. V. Ovkinikov, *Visokomol. Soedn.*, **14**, 377 (1972).
20. J. Thewlis, „Encyclopedic Dictionary of Physics", vol. 6, Pergamon Press, Oxford, 1962.
21. Ch. Kittel, „Introducere în fizica corpului solid", trad. din l. engleză, Edit. tehnică, București, 1972.
22. G. Herzberg, „Molecular Spectra and Molecular Structure", vol. II „Infra-red and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", D. Van Nostrand, New York, 1945.
23. J. de Launay, în „Solid State Physics", Ed. F. Seitz și D. Turnbull, vol. 2, p. 219, Academic Press, New York, 1956.
24. E.S.R. Gopal, „Specific Heat at Low Temperatures", Heywood Books, Plenum Press, London, 1966.
25. M. Blackman, în „Handbuch der Physik", Ed. S. Flugge, vol. VII, Part. I, p. 325, Springer-Verlag, Heildelberg, 1955.
26. B. Wunderlich, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, **7**, 151 (1970).
27. A.A. Antoniou, J.A. Morrison, *J. Appl. Phys.*, **36**, 1873 (1965).
28. W. DeSorbo, *J. Chem. Phys.*, **21**, 168 (1953).
29. W. DeSorbo, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1144 1953).
30. M. Tasumi, T. Schimanouchi, T. Miyazawa, *J. Mol. Spectr.*, **9**, 261 (1962).
31. T. Miyazawa, *J. Polym. Sci.*, **C-7**, 59 (1964).
32. G.J. Safford, A. W. Naumann, *Fortsch. Hochpolym Forsch.*, **5**, 1 (1967).
33. F.J. Boerio, J. L. Koenig, *J. Macromol. Sci.*, **C-7**, 209 (1972).
34. J.L. Koenig, D. L. Tabb, *J. Macromol. Sci.*, **B-9**, 141 (1974).
35. H.R. Danner, G. J. Safford, H. Boutin, M. Berger, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1417 (1964).
36. M. Tasumi, S. Krimm, *J. Chem. Phys.*, **46**, 755 (1967).
37. G.J. Safford, H. R. Danner, H. Boutin, M. Berger, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1426 (1964).
38. F.J. Boerio, D.D. Cornell, *J. Chem. Phys.*, **56**, 1516 (1972).
39. B. Wunderlich, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1203 (1962).
40. W.H. Stockmayer, C. E. Hecht, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1954 (1953).
41. S.M. Genensky, G. E. Newell, *J. Chem. Phys.*, **26**, 486 (1957).

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul IV

METODE DE ANALIZĂ TERMICĂ UTILIZATE ÎN STUDIUL POLIMERILOR

IV.1. Analiza termică diferențială și calorimetria diferențială

IV.1.1. Scurt istoric

De cele mai multe ori cînd se discută începuturile metodei DTA, ele sînt confundate cu cele ale analizei termice simple. Aceasta din urmă se deosebește radical de DTA prin aceea, că folosește un singur termocuplu, cu care se înregistrează temperatura probei în funcție de timp. Analiza termică a fost dezvoltată începînd cu anul 1887 de către Châtelier [1] și a fost continuată de alți cercetători [2]. Rezultatele se pot folosi numai atunci cînd efectele termice implicate în transformare sînt mari, deoarece metoda are o sensibilitate redusă. Printre primii autori care au utilizat termocuplul diferențial, de unde și numele DTA, au fost Roberts-Austen (1899) [3], Saladin (1904) [4], Kurnakov (1904) [5], iar în 1908 Burgess [6] publică primele curbe diferențiale de răcire. Primele aplicații ale DTA sînt legate de studiul mineralelor și argilelor [7].

Această tehnică a cunoscut o dezvoltare impetuoasă începînd cu anul 1950, cînd Stone [8] și Borchardt și Daniels [9] perfecționează aparatura și extind aplicațiile metodei la problemele de chimie-fizică. Datorită apariției unui număr mare de aparate comerciale cu performanțe ridicate (precizie $\pm$ 2% în determinări de căldură, $\pm$ 0,3°C în determinări de temperatură), începînd din anul 1960, tehnica DTA este intens aplicată și în chimia polimerilor, aportul ei la studiul proprietăților termice ale acestor substanțe crescînd odată cu apariția în 1963 a DTA cantitative și a calorimetriei diferențiale [10].

IV.1.2. Aparatură

Așa cum s-a mai arătat, principiul metodei DTA constă în măsurarea în timpul încălzirii sau răcirii liniare, a diferențelor dintre temperatura probei și temperatura unui material inert, diferența aceasta fiind înregistrată în funcție de temperatura materialului inert sau a cuptorului. Reprezentarea schematică a unui aparat DTA este arătată în figura IV.1 [11], unde T_p și T_r reprezintă temperatura probei și respectiv a substanței de referință, iar $T_p - T_r = \Delta T$ diferența de temperatură, mărimea care se înregistrează.

Scanned with OKEN Scanner

Schimbările în temperatura probei pot fi datorate efectelor calorice atît ale tranziţiilor fizice, cît şi ale reacţiilor chimice, ambele putînd fi endo- sau exoterme. În general, tranziţiile de fază (observate la creşterea temperaturii), reacţiile de deshidratare, de reducere şi majoritatea reacţiilor de descompunere sînt endoterme, în timp ce cristalizarea, oxidarea şi unele procese de degradare sînt exoterme. O curbă DTA reprezentativă pentru un polimer este redată în figura IV. 2[12].

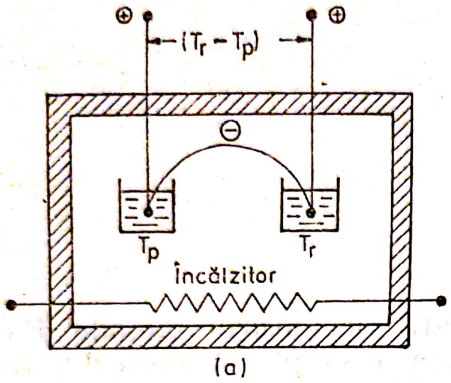


Fig. IV. 1. — Schema simplificată a unui aparat DTA : a— schema detaliată a termocuplului diferenţial şi a incintei de încălzire ; b — schemă generală.

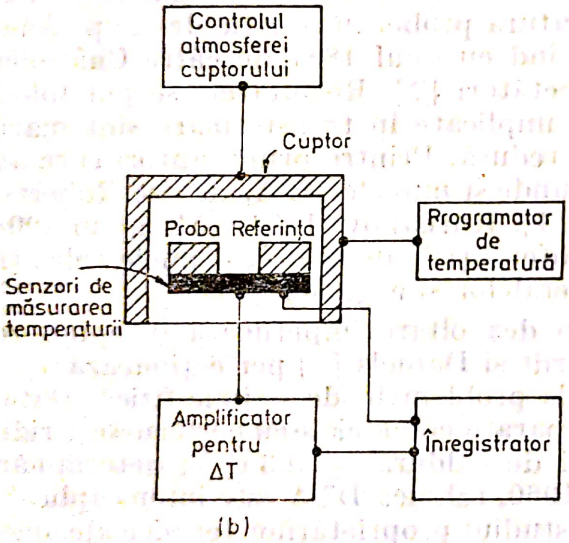
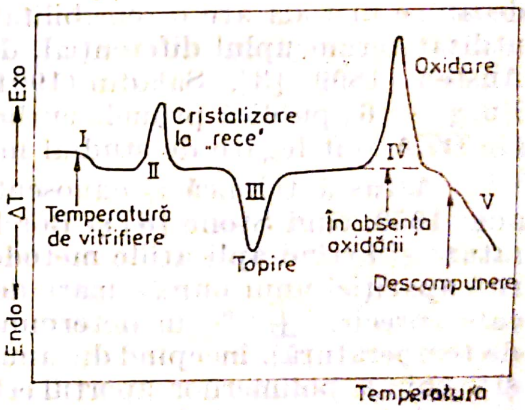


Fig. IV.2. — O curbă DTA tipică pentru un polimer ce prezintă tranziţii de ordinul doi (vitrifiere), întîi (cristalizare la rece şi topire) şi reacţii chimice de oxidare şi de descompunere termică (exemplu : PET şi alţi poliesteri).



Dacă în probă nu are loc nici o transformare, atunci $\Delta T = T_p - T_r$ este egal cu zero, iar în curba DTA se obţine un palier (linie de bază). Datorită efectului caloric exoterm al procesului de transformare, $T_p > T_r$, astfel că apare o deviaţie pozitivă de la linia de bază (vîrfurile *II* şi *IV*), iar dacă $T_p < T_r$, deviaţia este negativă, situată sub linia de bază (vîrfurile *III* şi *V*). Dacă tranziţiile fizice studiate sînt de ordinul I, sau dacă este vorba de o reacţie chimică, atunci la încetarea procesului se observă revenirea la linia de bază ; în schimb, dacă fenomenul care are loc în probă este o tranziţie de ordinul II, atunci în curba DTA apare numai o deviaţie de la linia de bază (sigmoida *I*), fără revenire la linia de bază iniţială după încetarea procesului.

Într-o curbă tipică de calorimetrie diferenţială (CD) cu compensarea puterii calorice, se reprezintă fluxul termic dH/dt, în mJ/s, în funcţie de temperatură. În sens termodinamic, un vîrf endoterm va fi datorat unei creşteri

în entalpia probei, deci situat deasupra liniei de bază, în timp ce unul exoterm se înregistrează în direcţie opusă. Prin urmare o curbă CD este similară cu o curbă DTA, însă cu inversarea sensului vîrfului înregistrat. Posibilitatea înregistării directe a efectului caloric în unităţi de energie este realizată prin însuşi principiul de funcţionare al aparaturii. În cazul CD cu compensarea puterii calorice, proba şi materialul de referinţă, încălzite cu aceeaşi viteză liniară sînt menţinute într-un regim izoterm, prin aplicarea unor energii electrice diferenţiate. Cantitatea de energie (căldură) suplimentară necesară pentru a menţine proba în aceleaşi condiţii de temperatură ca şi materialul de referinţă este înregistrată funcţie de timp sau de temperatură. Prin urmare CD cu compensarea puterii calorice este mai uşor de utilizat în scopuri cantitative.

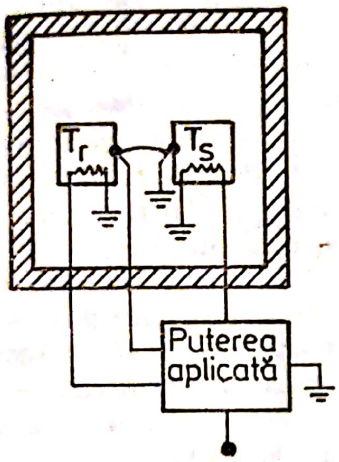


Fig. IV.3. — Schema generală a unui aparat de calorimetrie diferenţială cu compensarea puterii calorice [13].

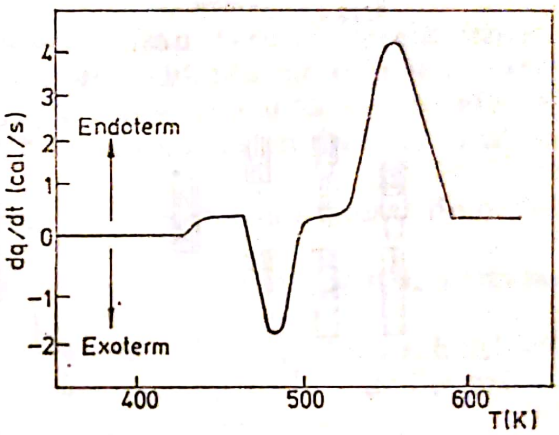


Fig. IV.4. — Curbă CD tipică [11].

În figurile IV. 3 şi IV. 4 sînt reprezentate schema de funcţionare a unui aparat CD cu compensarea puterii calorice şi o curbă CD tipică.

Există un număr foarte mare de aparate DTA, iar în cazul cînd un cercetător nu dispune de o aparatură comercială, îşi poate construi uşor unul adaptat scopului urmărit în studiu. Datorită acestei multitudini de aparate, este aproape imposibil să se reproducă o curbă DTA, deoarece este foarte greu să se construiască aparate care să permită repetarea identică a tuturor condiţiilor de lucru [14].

Aparatele DTA se diferenţiază între ele prin tipul părţilor componente. Acestea sînt, după cum se poate vedea din figura IV. 1 b, următoarele : locaşurile pentru probă şi materialul de referinţă, cuptorul, sistemul de măsurare a diferenţei de temperatură, sistemul de înregistrare şi sistemul de realizare şi menţinere a unei atmosfere convenabile în cuptor.

a) *Locaşurile pentru probă şi materialul de referinţă* sînt accesorii ce conţin şi/ sau susţin proba şi referinţa. Ele trebuie să fie astfel construite, încît să asigure un gradient de temperatură cît mai simetric şi uniform, de aceea se preferă locaşuri sub formă de blocuri sau cele în care se poate realiza o bună compactizare a probei, chiar în cazul cînd se utilizează cantităţi mici de substanţă. Cîteva locaşuri tipice pentru probe sînt prezentate în figura IV. 5.

Locaşurile tip (a) se folosesc pentru probe relativ mari, de aproximativ 100 mg, presate în tub închis şi aşezate pe un tub ceramic ce conţine

termocuplul [15]. Dispozitivul poate fi folosit pentru lucru în atmosferă autogenerată, dar nu este util cînd proba se topește.

Pentru probe între 1 și 200 μg se pot folosi locașurile sub formă de cupă tip (b) [16]. Tipurile (c) și (d) sînt utilizate în termoanalizorul Mettler, primul pentru probe mici, iar cel de-al doilea pentru probe mai mari.

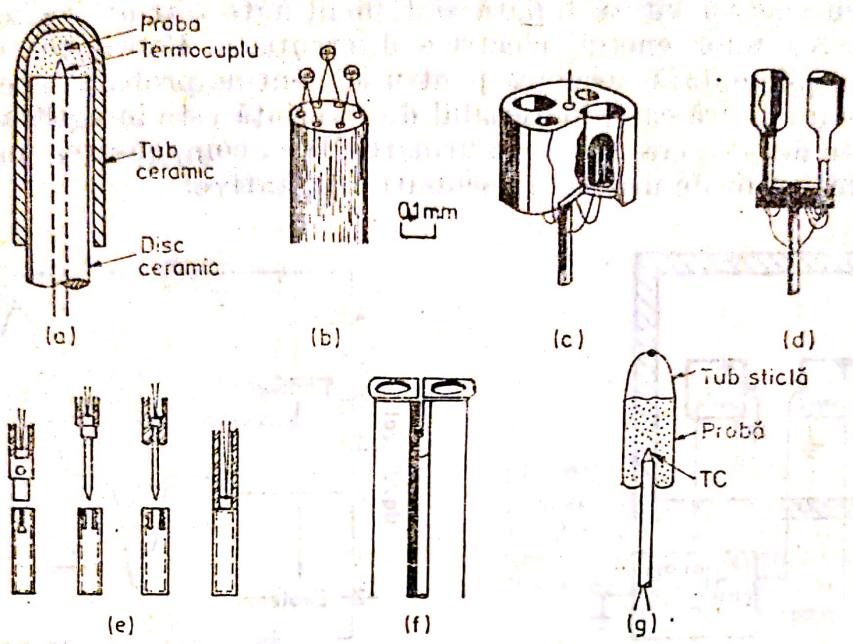


Fig. IV.5. — Locașuri pentru probe folosite în DTA.

Tipul (e), lansat la aparatele firmei Linseis, permite o spălare ușoară, însă termocuplul vine în contact direct cu proba astfel că poate fi atacat de substanțele corosive. Locașurile tip (f) sînt folosite la temperaturi ridicate (2200°C), iar cele de tip (g) pentru probe ce trebuie închise în tuburi de sticlă pentru a evita evaporările [11].

Se cunosc și alte forme de locașuri adoptate pentru : determinarea căldurilor de explozie [16], studiul fibrelor și filamentelor [17], studiul concomitent al mai multor probe [18] și altele [19].

b) *Capul de măsură* reprezintă partea aparatului DTA unde sînt plasate proba și substanța de referință. Dacă sursa de încălzire sau răcire este încorporată într-o unitate a locașului probei și/sau a referinței, aceasta este considerată o componentă a ansamblului capului de măsură. Alegerea dispozitivului pentru măsurarea temperaturii și a diferenței de temperatură depinde de temperatura maximă ce trebuie atinsă în cursul determinării, de reactivitatea chimică a probei și de sensibilitatea amplificatorului și înregistratorului. Se pot folosi termocuple [20], termopile [18 b, 21], termistori (T_{max} = 300°C) [22], rezistențe electrice, iar pentru temperaturi foarte ridicate pirometre optice. Pentru mărirea sensibilității, se folosesc termocuple sub formă de disc sau filme [23]. Termopilele se utilizează fără amplificarea semnalului ΔT, în acest mod reducîndu-se zgomotul de fond [18b, 21].

Termocuplul diferențial sau termocuplul ΔT este constituit din ansamblul de termocuple utilizate pentru măsurarea diferenței de temperatură dintre probă și substanța de referință. Pentru determinări de mare

precizie curbele de temperatură trebuie calibrate cu materiale standard [24].

c) *Etalonarea temperaturii*. Selecţionarea diferitelor tipuri de substanţă pentru calibrarea curbelor de temperatură s-a făcut de către subcomitetul internaţional condus de McAdie (Canada), după ce la conferinţa de analiză termică de la Aberdeen iniţial au fost propuse 200 de substanţe etalon. Selecţionarea s-a făcut după ce în prealabil au fost stabilite criteriile pe care trebuie să le îndeplinească o astfel de substanţă [25]. Printre acestea se pot cita :

— să fie stabilă (să nu se altereze în timp),

— să fie inertă, în domeniul de temperatură de studiat, faţă de materialul locaşului probei sau faţă de alte părţi componente ale aparaturii,

— efectul termic al transformării să fie caracterizat prin echilibrul termodinamic,

— să nu necesite prelucrări mecanice şi/sau termice preliminare,

— să poată fi încălzită atît în atmosferă oxidantă cît şi inertă, fără să prezinte efecte termice secundare (dacă totuşi prezintă şi alte efecte termice care nu sînt interesante pentru etalonare, acestea trebuie să aibă loc la temperaturi net diferite),

—să fie ieftine şi să poată fi obţinute într-un stadiu avansat de puritate şi omogenitate,

— schimbul entalpic trebuie să fie suficient de mare pentru a putea fi sesizat şi de aparatura mai puţin sensibilă,

— vîrful DTA înregistrat trebuie să fie bine definit, fără schimbări în pantă şi să-şi menţină forma şi mărimea la cicluri succesive de încălzire-răcire.

De obicei pentru standardizare sînt preferate transformări fizice ale substanţelor (punctele de topire şi solidificare). La a treia conferinţă ICTA (Davos 1971) s-a hotărît însă utilizarea pentru calibrare în DTA a tranziţiilor de ordinul întîi de tipul solid I $\rightleftharpoons$ solid II, din următoarele motive[25] :

— cu toate că efectele termice şi schimbările în proprietăţile fizice ale substanţelor (călduri specifice, conductivitate termică, volum specific) sînt mult mai mari în cazul topirii sau solidificării decît în cazul tranziţiilor în fază solidă, lichidele rezultate prezintă tensiuni superficiale relativ mari, astfel că nu se poate asigura un film uniform distribuit în locaşul probei. Suplimentar, oxidarea superficială poate duce la erori mari datorită înrăutăţirii contactului termic, iar efectul impurităţilor asupra punctelor de topire este mult mai pronunţat decît în cazul tranziţiilor solid I $\rightleftharpoons$ solid II ;

— un număr mare de aparate DTA au locaşuri pentru probă, construite în aşa fel încît nu pot cuprinde probe lichide ;

— utilizarea pentru etalonare a fenomenului de topire poate duce la contaminarea termocuplelor sau a locaşurilor pentru probe prin formare de aliaje ;

— folosirea punctelor de topire necesită în multe cazuri realizarea unei atmosfere inerte şi nu toate aparatele prezintă anexe pentru astfel de condiţii de lucru. Aceleaşi greutăţi se întîmpină şi în cazul utilizării substanţelor organice. Acestea din urmă nu sînt preferate ca standarde datorită descompunerii lor relativ uşoare şi presiunii de vapori ridicate.

Dintre cele 200 de substanţe s-au ales conform acestor criterii pentru început 20, din care s-au reţinut 8, după studiile efectuate în 34 de laboratoare diferite. În tabelul IV. 1 sînt prezentate aceste substanţe, împreună

cu cele trei temperaturi caracteristice: temperatura inițială, corespunzătoare punctului B (vezi fig. II.1); temperatura extrapolată, corespunzătoare punctului G și temperatura la minimul vîrfului (transformare endotermă), corespunzătoare punctului C; n reprezintă numărul de analize realizate pe ansamblu în laboratoarele participante la programul lansat de ICTA.

TABELUL IV.1

Valorile temperaturilor caracteristice ale substanțelor propuse ca etaloane de temperatură în comparație cu valorile indicate de IBS

Substanța	Temperatura de transformare* de echilibru (°C)	Viteza de încălzire β_i	n	Temperatura de încălzire măsurată în punctele			Felul tranziției
				T_B (°C)	T_G (°C)	T_C (°C)	
KNO_3	127,7	a	36	128± 4	128±4	134±5	orto→rombic
		b	62	127± 5	129±4	137±6	
In	157,0	a	59	154± 6	—	159±6	solid→ lichid
Sn	231,9	—	60	—	—	—	solid→ lichid
$KClO_4$	299,5	a	41	297± 6	299±6	304±6	cubic→ rombic
		b	62	298± 5	300±5	309±6	
Ag_2SO_4	412,0**	a	40	425± 6	426±7	433±7	cubic→ rombic
		b	67	424± 8	429±6	438±6	
SiO_2	573,0	a	39	567± 7	572±5	575±5	
		b	71	543±38	569±6	575±4	
K_2SO_4	583,0	a	38	576±11	584±4	588±4	
		b	66	558±29	583±4	589±5	
K_2CrO_4	665,0	a	37	663±12	668±5	671±4	
		b	59	657±14	668±5	674±5	
$BaCO_3$	810,0	a	72	802± 8	807±6	815±7	
		b	41	800± 7	809±4	819±8	
$SrCO_3$	925,0	a	37	922± 7	928±6	934±6	
		b	57	921±10	928±6	938±7	

* Valorile temperaturii de transformare indicate de *National Bureau of Standards, Washington.*

** După rezultatele înregistrate de ICTA se pare că temperatura reală a Ag_2SO_4 este 420±2°C și cea indicată de IBS este eronată, a — Rezultate obținute cu β_i = 4,9°C/min; b — rezultate obținute cu 5°C/minut.

Substanțele selecționate de ICTA acoperă domeniul de 0—900°C. Cu toate recomandările făcute pentru utilizarea tranzițiilor solid I⇌solid II, au fost incluse și două puncte de topire, ale In și Sn, pentru a acoperi domeniul de la temperaturi joase.

Deoarece la răcire pot apărea fenomene de metastabilitate, etalonarea trebuie făcută numai la încălzire. În cazul cînd se determină tempe-

ratura T_A (vezi fig. II.1), dispersia punctelor este foarte mare de aceea, mai utilizate sînt temperaturile T_G. Valorile indicate de IBS (Biroul Internaţional de Standarde) corespund lui T_G.

Substanţele standard alese nu trebuie pretratate cu excepţia KNO_3 care trebuie încălzit la 150—160°C înainte de înregistrare. Pentru etalonări se folosesc 300 mg probă, preferabil în atmosferă de azot, fără diluare cu material de referinţă, şi o viteză de încălzire $\beta = 3-10$°C/min.

Amestecul SiO_2 : K_2SO_4, (1 : 1) în greutate, este recomandat pentru aprecierea rezoluţiei instrumentului, pentru două efecte termice avînd loc la o diferenţă de temperatură de 10°C.

În continuare se fac eforturi serioase pentru mărirea regiunii de temperatură standardizată, atît peste 940°C cît şi sub 120°C. Regiunea de temperaturi joase este importantă mai ales pentru determinarea exactă a temperaturilor de tranziţie ale polimerilor. Totodată se caută standarde pentru temperaturi intermediare celor redate în tabelul IV. 1, iar în lucrările lui Utermark şi Schicke [26], McCrone[27], se citează 3213 de compuşi organici ce se topesc în regiunea —190 — + 500°C, iar Biroul de Standarde al Statelor Unite ale Americii indică 200 de tranziţii solid ⇌ solid [28].

Wunderlich şi Bopp [29] propun, de asemenea, o serie de substanţe organice care prezintă puncte de topire sub 120°C sau temperaturi intermediare celor prezentate ca standarde.

Pentru a asigura reproductibilitatea determinărilor, substanţele se încălzesc mai întîi cu 30°C peste temperatura de topire şi apoi se răcesc cu 5—20°C/min.

Pentru calibrarea curbelor calorimetrice, Comitetul de Standarde recomandă pentru regiuni apropiate de temperatura camerei, eterul difenilic care are punctul de topire de 26,87°C şi $\Delta H_t = 101{,}0831$ J/g [30].

d) *Cuptoarele* folosite pînă în prezent în DTA permit realizarea încălzirii pe un domeniu de temperatură de la — 190 la 2 800 (3 000°C). Încălzirea se realizează de obicei cu rezistenţe electrice (Cr-Ni : 1 000°C ; Kanthal 1 500°C ; Globar 1 800°C ; Superkanthal 1 600°C şi Wolfram 2 800°C), dar se mai poate utiliza şi iradierea cu radiaţii de frecvenţe diferite [31] sau circularea unui fluid [32]. Pentru temperaturi joase se foloseşte azotul lichid [33]. Cuptorul trebuie să fie astfel construit încît să permită controlul atmosferei interioare (statică [33] sau dinamică [34], cu diferite gaze, vid [35]).

De obicei, un aparat DTA este echipat cu un singur cuptor aşezat orizontal sau vertical ; pentru mărirea capacităţii de lucru s-au construit aparate şi cu mai multe cuptoare interschimbabile [36].

Caracteristica de bază a unui cuptor, pe lîngă domeniul larg de temperatură în care trebuie să funcţioneze, o constituie încălzirea uniformă şi cu o viteză programată, între 0,5—20°C/min, reproductibilă, indiferent dacă este sau nu liniară.

Înregistratorul unui aparat DTA permite înscrierea grafică sau fotografică, concomitent a curbei de temperatură şi a diferenţei de temperatură.

În 1958 existau aproximativ 255 tipuri de aparate DTA [37], numărul lor crescînd apoi vertiginos [38]. O descriere detaliată chiar a tipurilor mai des utilizate de aparate DTA nu poate fi făcută datorită lipsei spaţiului necesar, de aceea ne vom opri mai mult doar asupra descrierii unor aparate tipice, prezentate în tabelul IV.2. În aparatele perfecţionate precizia în determinarea temperaturii este de ± 0,3°C în domeniul — 150 → 500°C, iar în determinarea căldurii de ± 2%.

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL IV.2

Aparate de DTA și caracteristicile lor

Nr. crt.	Tipul aparatului DTA	Caracteristici și posibilități de utilizare	Bibliografie
1	2	3	4
1	Aparate DTA cu tub închis	— cele mai vechi aparate DTA — sînt utile pentru studiul diagramelor de fază a sistemelor solid-lichid, lichid-vapori și solid-vapori — termocuplele sînt închise în tuburi — se pot efectua și analize micro; cantitățile mari de probă pot duce la explozii — se poate lucra la presiune constantă sau foarte ridicată — se pot studia substanțe explozive și corosive	[16] [19 f] [39]
2	Aparate DTA pentru presiune ridicată	— pentru $p = 6 \cdot 10^9 - 8 \cdot 10^9$ N/m², generarea presiunii se face cu ajutorul unui piston. Se pot realiza presiuni de $15 \cdot 10^6 - 4 \cdot 10^8$ N/m² — presiunea joasă se realizează cu un dispozitiv de presurizarea gazelor — gazul preferat este argonul, deoarece azotul determină sfărîmarea aliajelor pe bază de platină — este foarte utilă măsurarea presiunii deasupra probei — $T = 400$ °C; $\beta = 0{,}1 - 30$ °C/min; $m = 0{,}01$ g	[40] [41] [42]
	Aparat de la firma Rigaku-Denki	— se pot studia reacțiile de hidrogenare și hidrotermice $p = 1{,}22 - 5 \cdot 10^7$ N/m² — $p = 1{,}5 \cdot 10^6$ N/m², sensibilitate termică ridicată — se pot studia echilibre solid I ⇆ solid II — se pot utiliza în studiul topirii și cristalizării polimerilor $p = 4{,}5 \cdot 10^8 - 6{,}5 \cdot 10^8$ N/m² — $\beta = 4$°C/min; reproductibilitate ±1°C/min	[43] [44] [45], [41]
3	Aparate DTA pentru temperatură ridicată	— trebuie rezolvate probleme deosebite pentru confecționarea cuptoarelor și a termocuplelor — $T_{max} \sim 1200$°C — $T_{max} \sim 1575$°C; $\beta = 0 - 30$°C/min; sensibilitate 0,05° — $T_{max} \cong 3000$°C	[46] [47] [48]

Tabelul IV.2 (continuare)

1	2	3	4
4	Microaparate DTA	— joncțiunea termocuplului utilizată și pentru încălzire — $\beta = 5°C/min - 1000°C/s$ (60 000°C/min) — înregistratoare rapide — încălzire cu curent de înaltă frecvență — proba se introduce în joncțiunea termocuplului — operațiile se pot efectua în vid, aer, N_2, He etc. — $m = 1-10^{-5}$ g; $T = -100-1000°C$; sensibilitate $= 4{,}18 \cdot 10^{-6}$ J	[17a] [49] [50]
5	Aparate DTA cu atmosferă controlată	— atmosfera poate fi dinamică, statică sau vid înaintat — permit captarea produșilor de reacție în vederea analizei ulterioare (vid sau atmosferă controlată)	[34b, c], [35], [51] [52]
6	Aparate DTA pentru temperaturi joase	— domeniul de temperatură $-190 \rightarrow 450°C$ — termocuple sub formă de filme — precizie mare în determinarea temperaturii — studiul fenomenelor de tranziție de la temperaturi joase — studiul cristalelor unice	[23a], [34d], [53] [54]
7	Aparate pentru studiul probelor toxice explozive și radioactive	— materialul și forma locașului probei trebuie alese cu grijă	[33c], [55]
8	Aparate pentru studiul sistemelor lichide	— sînt prevăzute cu sistem de agitare — permit efectuarea studiilor în soluție — se pot obține curbe de solubilitate	[9b] [56]
9	Aparate pentru studiul proprietăților catalitice		[57]
10	Aparate pentru studiul cineticii de cristalizare a polimerilor	— permit realizarea condițiilor de tratament termic (răcire lentă sau înghețarea topiturii) — precizie mare în determinarea temperaturii, ariei și parametrului $\tau_{1/2}$ (timpul de înjumătățire al transformării)	[58]
11	Aparate DTA ce folosesc încălzire cu radiații i.f.	— se pot crea gradienți de temperatură — se utilizează în analiza materialelor polimere	[59]
12	Aparate DTA pentru o singură particulă	— $T_{max} = 800°C$; joncțiunile termocuplelor constituie suportul pentru probă $\beta = 10°C/min$ — se pot utiliza și pentru probe obișnuite	[60]

Tabelul IV.2 (continuare)

1	2	3	4
13	Aparate DTA automate	a) proba este introdusă manual în cuptor, iar celelalte operații sînt automatizate — se pot analiza automat 8 probe — temperatura maximă este prestabilită b) înregistrare automată a datelor — conversia valorilor ΔT în calorii	[61] [62]
14	Aparate DTA pentru analiză cantitativă, Fischer Company Series 300	— $T_{max} \sim 1623°C$ — determinarea rapidă a căldurii de transformare	[63]

Se pot realiza viteze de încălzire de la 0,1—1 000°C/min, iar reducerea dimensiunilor probei (în vederea reducerii gradienților de temperatură) a făcut posibilă utilizarea unor viteze de încălzire pînă la 10 000 sau chiar 30 000°C/min [64].

Cel mai răspîndit tip de *calorimetru diferențial* este cel produs de firma Perkin-Elmer. Cu primul model, DSC—1, se putea lucra pînă la 500°C [10, 65], în timp ce la noul model DSC—2, regiunea de temperatură este extinsă de la —125 la 725°C, liniaritatea și reproductibilitatea liniei de bază fiind foarte bune, iar sensivitatea ridicată [66].

Schema generală a unui calorimetru diferențial este prezentată în figura IV. 6. Acest calorimetru are două circuite de control, unul pentru temperatura medie și unul pentru temperatura diferențială. Programato-

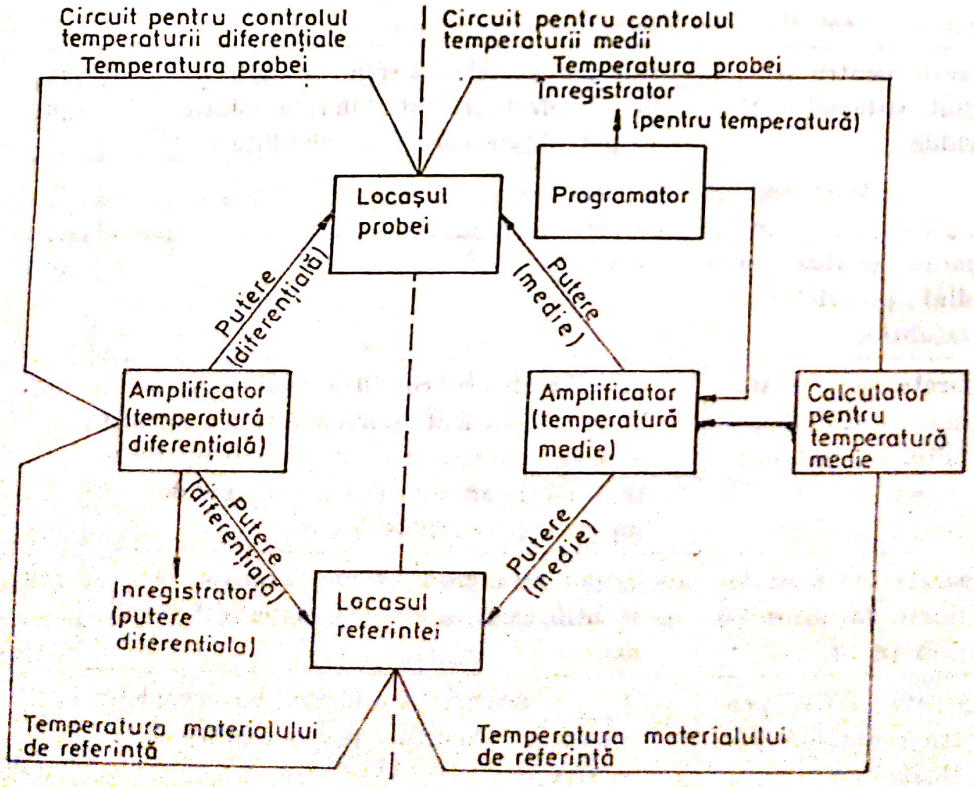


Fig. IV.6. — Schema generală a unui calorimetru cu compensarea puterii calorice.

rul şi calculatorul asigură menţinerea temperaturilor dorite în probă şi în materialul de referinţă. În circuitul pentru temperatura diferenţială semnalele primite de la termometrele de rezistenţă cu platină (de la probă sau materialul de referinţă) alimentează un amplificator printr-un circuit comparator cu ajutorul căruia se stabileşte care temperatură este mai mare, a probei sau a referinţei. Amplificatorul temperaturii diferenţiale ajustează şi corectează temperatura probei faţă de cea a referinţei pentru a reduce diferenţa dintre ele. La înregistrator se transmite un semnal proporţional cu puterea diferenţială de ajustare, care se înregistrează funcţie de timp sau de temperatură.

Calorimetrul diferenţial model DSC—2 are o precizie în măsurarea temperaturii de ±0,1°C, o sensibilitate de 0,42—83,6 mJ/s, atmosfera din cuptor poate fi statică, dinamică, inertă sau oxidativă şi se poate crea o presiune de $0{,}51 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^6$ N/m².

S-au construit şi alte tipuri de calorimetre diferenţiale care diferă prin forma locaşurilor [67], prin posibilitatea de a varia condiţiile experimentale ca : temperaturi [68] şi presiuni ridicate [69], forme diferite pentru probe [70], microcalorimetre [71] şi altele [72].

IV.1.3. Aspecte teoretice ale analizei termice diferenţiale

Teoria DTA a fost iniţiată în 1945 de către Speil [73] şi continuată de Kerr, Kulp [74] şi alţii [75]. Curba DTA depinde numai de efectele termice care au loc simultan în probă şi în materialul de referinţă, iar teoriile devoltate pentru metoda DTA pot fi clasificate în două grupe.Prima grupă cuprinde teoriile care urmăresc calculul căldurilor specifice sau de tranziţie [73—75], iar cele din a doua grupă urmăresc evaluarea parametrilor cinetici ai proceselor de transformare [76].

Tratarea teoretică a caracteristicilor unei curbe DTA urmăreşte stabilirea următoarelor două aspecte :

— găsirea expresiei pentru fluxul de căldură (de propagare a căldurii) ce ia naştere între blocul de încălzire şi termocuplul aflat în centrul probei sau al materialului de referinţă, în vederea stabilirii curbelor de distribuţie a temperaturii în cele două locaşuri şi a caracteristicilor vîrfurilor DTA ;

— în vederea asigurării unei distribuţii omogene a temperaturii în probă se pune problema formulării unor relaţii între caracteristicile curbei DTA şi efectele termice implicate în transformarea chimică sau fizică.

IV.1.3.1. Stabilirea distribuţiei de temperatură

Forma locaşului probei are o mare importanţă, de ea depinzînd apariţia gradienţilor de temperatură între marginile şi centrul probei, care modifică mult forma vîrfului DTA şi influenţează puternic atît determinările cantitative, cît şi cele cinetice [11, 75j].

Variaţia temperaturii în locaşul probei şi în materialul de referinţă se stabileşte pornind de la ecuaţia fluxului termic într-un curent omogen, care este de forma [75k]:

$$\nabla^2 T = \frac{\rho c_p}{k_T} \frac{\partial T}{\partial t} \qquad \text{(IV. 1)}$$

unde c_p reprezintă căldura specifică la presiune constantă, ρ densitatea, k_T conductivitatea termică, T temperatura, t timpul, iar ∇^2 operatorul lui Laplace. În DTA mai intervine căldura de tranziţie (ΔH) de la o stare la alta, astfel că raportul, $k_T/\rho c_p$, numit difuzibilitate termică, depinde şi de temperatură. În aceste condiţii ecuaţiile fluxului termic devin neliniare, iar găsirea unei soluţii explicite este imposibilă. Suplimentar intervin discontinuităţile dintre cuptor şi blocul de încălzire, dintre acesta şi locaşurile pentru substanţele supuse analizei şi chiar între materialul reacţionat şi nereacţionat.

Din aceste motive găsirea unor soluţii pentru ecuaţii şi reprezentarea teoretică a vîrfurilor DTA nu este posibilă decît pentru cazuri foarte simple.

Astfel, dacă se consideră două sisteme echivalente, compuse din secţiuni sub formă de disc plat sau cilindru circular drept, la care variază doar două dintre mărimile k_T, c_p şi ΔH, una fiind constantă, distribuţia temperaturii în cazul materialului de referinţă este dată de parabole simetrice care pot fi calculate cu ajutorul relaţiilor [77]:

$$T = T_c + \beta t + 1/2(1/a)\ \beta x^2 \qquad \text{(IV. 2)}$$

unde x reprezintă distanţa de-a lungul direcţiei fluxului de căldură, β viteza de încălzire, a difuzibilitatea termică a materialului de referinţă, iar T_c o constantă avînd dimensiunile unei temperaturi.

Deducerea curbelor de distribuţie a temperaturii în probă este mult mai dificilă, datorită aportului de căldură pentru trecerea de la forma iniţială la cea finală, fiind frînat transportul de căldură prin materialul care se transformă.

Din această cauză temperatura în centrul probei rămîne în urmă (în cazul unei transformări endoterme), iar termocuplul diferenţial va înregistra o deviaţie negativă de la linia de bază. În acest punct iniţial însă nici materialul de referinţă şi nici proba nu se găsec la temperatura de transformare, astfel că acestei temperaturi nu-i revine nici o semnificaţie fizică. După terminarea transformării (adică în momentul în care temperatura în centrul probei a atins temperatura de transformare), evidenţiată prin diferenţa ΔT maximă, se constată o revenire rapidă a temperaturii probei pînă cînd ea devine din nou egală cu temperatura materialului de referinţă, termocuplul diferenţial înregistrînd vîrful DTA.

Ultima porţiune a vîrfului (după maxim exo- sau minim endoterm) reflectă doar perioada necesară pentru egalizarea temperaturii, astfel că simetria şi reversibilitatea formei vîrfurilor DTA în cicluri succesive de încălzire — răcire vor fi numai întîmplătoare, deoarece condiţiile iniţiale şi finale diferă de la ciclu la ciclu [78]. Sfîrşitul transformării se situează deci, undeva pe această ramură a vîrfului şi nu la punctul de revenire a liniei de bază.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă locaşul probei are o geometrie cilindrică, ecuaţiile curbelor de distribuţie a temperaturii sînt de forma [4]:

$$T_1(r) = \beta t - \beta\left(\frac{R_i^2 - r^2}{4a}\right) \qquad \text{(IV. 3)}$$

unde $T_1(r)$ este temperatura staţionară la distanţa r de la centrul probei, iar R_i raza exterioară a locaşului. Condiţiile iniţiale se aleg astfel încît βt să reprezinte temperatura instantanee a blocului, iar $\beta t - T_1(r)$ diferenţa de temperatură dintre exteriorul probei şi un punct aflat la distanţa r de centru. Au fost calculate de asemenea ecuaţiile transferului de căldură şi distribuţia temperaturii şi pentru alte forme geometrice ale locaşului probei [79].

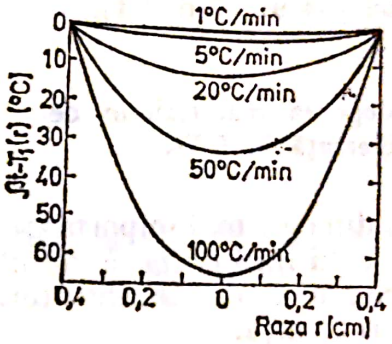


Fig. IV.7. — Distribuţia temperaturii la analiza DTA într-o probă polimeră cilindrică cu raza de 0,4 cm, în cursul încălzirii cu viteze diferite.

Cu ajutorul relaţiei (IV. 3) a fost calculată distribuţia temperaturii pentru o probă polimeră cilindrică, cu Ø= 0,4 cm, avînd $a = 10^{-3}$ cm²/s şi $m = 1$ g, în care nu are loc nici o transformare, iar în figura IV. 7 sînt prezentate curbele tipice de distribuţie a temperaturii la diferite viteze de încălzire [80].

Determinările DTA cantitative sînt limitate la situaţiile cînd se poate menţine o temperatură aproximativ constantă în interiorul probei şi, după cum rezultă din figura IV. 7, în cazul probelor polimere aceste condiţii nu se pot realiza decît la viteze de încălzire foarte mici (1°C/min sau mai mici).

Din distribuţia temperaturii în materialul de referinţă şi în probă se mai pot desprinde următoarele concluzii pentru conducerea experimentelor DTA [81]:

— termocuplul trebuie să fie perfect centrat, atît în raport cu materialul substanţei de cercetat, cît şi volumul creuzetului, în caz contrar observîndu-se anomalii mari în forma vîrfului [82], în determinările de temperatură şi în orizontalitatea liniei de bază, iar în figura IV. 8 este ilustrat efectul aşezării asimetrice a termocuplului asupra formei vîrfului DTA;

— pentru o distribuţie cît mai uniformă se recomandă locaşuri de probă lungi şi înguste (preferabil cilindrice), iar pentru asigurarea unor deviaţii mari de la linia de bază, materialul locaşurilor va fi de preferinţă ceramic pentru efecte endoterme şi din materiale cu conductibilitate termică mare (Ni, Pt) pentru efecte exoterme. Din aceleaşi motive, probele vor fi puternic compactizate;

— temperatura de transformare va corespunde celei de început a vîrfului DTA dacă măsurarea lui ΔT se face în raport cu temperatura centrului materialului de referinţă şi cu suprafaţa probei, şi maximului vîrfului dacă ΔT s-a înregistrat faţă de temperatura din centrul probei. Ultimul caz este cel mai frecvent utilizat;

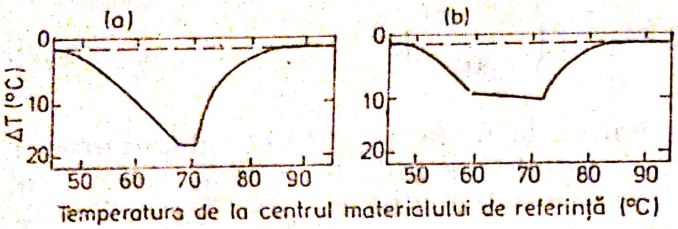


Fig. IV.8. — Efectul aşezării asimetrice a termocuplului: a — termocuplul la 0,06 cm, faţă de centrul probei; b — termocuplul la 0,3 cm faţă de centrul probei.

— simetria vîrfurilor DTA este cu atît mai bună, cu cît pierderile de căldură prin firele termocuplului sînt mai mici, adică cu cît acestea sînt mai subţiri [54 a, 77 d, 83].

IV.1.3.2. Alegerea materialului de referinţă în DTA

Una din cele mai importante probleme ale metodei DTA o constituie realizarea unei linii de bază stabile (orizontală sau cu deviaţia reproductibilă) care indică un echilibru termic bun între proba de cercetat şi substanţa de referinţă.

Practic, materialul de referinţă trebuie să aibă difuzibilitatea termică cît mai apropiată de cea a substanţei de cercetat, variaţia lui c_p cu temperatura să fie similară, iar masa probelor aproximativ egală.

Ca materiale de referinţă se folosesc: α-Al_2O_3 calcinat, la 1300°C (cu $a=10^{-3}cm^2/s$), MgO, pulbere de cuarţ, polietilenă (între —60 şi 200°C), acid izoftalic (pînă la 312°C), polibutadienă, cauciuc SKD, probă arsă [84], carborund, bile de sticlă, fier etc. Adeseori este greu să se găsească un material de referinţă corespunzător. Pentru mărirea preciziei şi a reproductibilităţii şi pentru urmărirea unor efecte speciale (tranziţii la temperaturi joase) se poate folosi ca material de referinţă proba însăşi menţinută la un gradient de temperatură cunoscut, utilizîndu-se în acest scop o aparatură specială [85].

IV.1.3.3. Efectele termice implicate în procesele de transformare

Evaluarea efectelor termice implicate în transformările chimice şi fizice se bazează pe stabilirea unor corelaţii între acestea şi aria închisă de vîrful DTA, constantele de proporţionalitate cuprinzînd factori dependenţi de aparatură şi de caracteristicile probei.

Diferenţa esenţială dintre sistemele DTA şi CD este conţinută în ecuaţiile care descriu bilanţul termic corespunzător. Componentele de bază ale unui sistem de analiză termică (DTA sau CD) sînt:

— proba sau materialul de referinţă, avînd masa m, aflate la o temperatură, T, presupusă uniformă, avînd împreună cu creuzetul său o capacitate calorică c_p;

— o sursă de energie termică la temperatura, T_s, separată de probă printr-o anumită rezistenţă termică, R, invers proporţională cu difuzibilitatea termică, $k_T/\rho\, c_p$, care controlează fluxul de căldură, dQ/dt, spre sau dinspre probă.

Pentru o probă, de masă unitară, care suferă o simplă încălzire în absenţa unui efect termic datorită unui proces de transformare (materialul de referinţă), ecuaţia bilanţului termic este de forma :

$$\frac{dQ_r}{dt} = c_{p,r}\frac{dT_r}{dt} \qquad \text{(IV. 4)}$$

în timp ce în cazul cînd se desfăşoară un proces de transformare, de exemplu exoterm, proba generînd o energie calorică cu viteza $\frac{dH}{dt}$, relaţia bilanţului termic devine :

$$\frac{dH}{dt} + \frac{dQ_p}{dt} = c_{p,p}\frac{dT_p}{dt} \qquad \text{(IV.4a)}$$

Majoritatea discuţiilor teoretice ale sistemelor de analiză termică pornesc de la postularea unei dependenţe liniare între fluxul de căldură şi diferenţa de temperatură adică :

$$\frac{dQ_i}{dt} = \frac{T_s - T_i}{R_i} \qquad \text{(IV. 5)}$$

unde indicele i se referă respectiv la proba (p) sau substanţa de referinţă (r).

Admiţînd în prima aproximare că R poate fi considerat constant, adică diferenţa dintre difuzibilităţile termice ale materialului de referinţă şi probei de studiat poate fi neglijată, ceea ce presupune tacit că se admit nu numai valori identice pentru conductibilităţile termice, K_T, capacităţile calorice c_p şi densităţi, ρ, dar şi dependenţe similare de temperatură ale acestor mărimi, se pot formula ecuaţiile care descriu curbele de analiză termică (DTA şi, respectiv, CD).

În cazul sistemelor DTA, semnalul înregistrat fiind diferenţa de temperatură dintre probă şi substanţa de referinţă, $\Delta T = T_p - T_r$, curba obţinută este descrisă prin relaţia :

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\Delta T}{R} + c_{p,p}\frac{dT_p}{dt} - c_{p,r}\frac{dT_r}{dt} \qquad \text{(IV.6)}$$

respectiv înlocuind $T_p = T_r + \Delta T$;

$$R\frac{dH}{dt} = \Delta T + R(c_{p,p} - c_{p,r})\frac{dT_r}{dt} + R\, c_{p,p}\frac{d(\Delta T)}{dt} \qquad \text{(IV.7a)}$$

Scanned with OKEN Scanner

În mod similar se poate deduce pentru sistemele CD cu compensarea puterii calorice, unde semnalul înregistrat este însăşi diferenţa dintre fluxurile de căldură, necesare pentru menţinerea probei şi substanţei de referinţă la aceeaşi temperatură, T :

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{d(\Delta Q)}{dT} + (c_{p,p} - c_{p,r})\frac{dT_r}{dt} - R\,c_{p,p}\frac{d^2(\Delta Q)}{dT^2} \qquad \text{(IV.7b)}$$

Aşadar, în orice punct de pe curba CD sau DTA, dH/dt, respectiv $R\frac{dH}{dt}$, sînt date de suma a trei termeni :

— primul, $-d(\Delta Q)/dt$, respectiv ΔT, reprezintă semnalul înregistrat faţă de linia de bază ;

— al doilea, $(c_{p,p} - c_{p,r})\frac{dT_r}{dt}$, deplasarea liniei de bază de la nivelul zero, care va fi cu atît mai pronunţată, cu cît diferă mai mult caracteristicile termice ale probei şi referinţei ;

— al treilea reprezintă panta curbei într-un punct dat, care rămîne constantă atunci cînd creşterea temperaturii este liniară [86], multiplicată cu produsul $Rc_{p,p}$ (constanta de timp a instrumentului).

Pe lîngă inversarea sensului de deviaţie a semnalului înregistrat, diferenţa principală dintre curbele DTA şi CD este evidentă : în timp ce suprafaţa sub curba CD este o măsură directă a variaţiei de entalpie în procesul de transformare studiat ($\Delta Q = -\Delta H$), suprafaţa picului DTA este doar proporţională cu această modificare entalpică ($RdH = \Delta T dt$).

Menţionăm că în cazul unei integrări definite a curbelor de analiză termică (DTA sau CD) în raport cu linia de bază în deplasare faţă de linia de zero, integrala din cel de-al treilea termen al relaţiilor (IV.7) este egală cu zero, deoarece diferenţele (ΔT respectiv ΔQ) sînt egale cu zero, atît în momentul îndepărtării curbei de la, cît şi al revenirii ei la linia de bază, în timp ce integralele din respectiv $\Delta T dt$ şi $d(\Delta Q)$ reprezintă tocmai ariile incluse de vîrfurile DTA, respectiv CD. De aici urmează că atîta timp cît ne interesează doar efectul termic global, instrumentele CD permit măsurarea directă a acestuia, în timp ce în cazul sistemelor DTA este necesară cunoaşterea dependenţei de temperatură a rezistenţei termice R. Cu alte cuvinte, în timp ce instrumentele DTA măsoară temperatura procesului analizat, informaţiile energetice obţinîndu-se prin relaţii secundare care implică parametrii instrumentali, aparatura CD măsoară energia, iar informaţiile despre temperatura sistemului rezultînd prin relaţii ce implică parametrii instrumentali.

Expresiile obţinute pentru evaluarea căldurii de transformare, deşi utilizate în numeroase studii, sînt mult prea simplificate deoarece premisele implicate în deducerea lor nu sînt reale. De exemplu, au fost neglijaţi gradienţii de temperatură, iar c_p şi k_T (incluse în rezistenţa termică R) sînt considerate constante în decursul transformării. Se ştie însă că atît conductivitatea termică, k_T cît şi c_p variază cu temperatura şi că, totodată, reprezintă suma mărimilor corespunzătoare pentru materialul locaşurilor, ale substanţei transformate şi, respectiv, netransformate etc. Din aceste motive curbele teoretice diferă mult de cele experimentale. Modificarea parametrilor operaţionali (β, poziţia termocuplelor) şi găsirea unor proce-

dee noi pentru interpolarea liniei de bază vor duce la diminuarea erorilor, dar nu și la înlăturarea lor.

Alți autori au prezentat tratări mai rafinate.

Astfel, Lukaszewski [77 b], de exemplu, introduce un termen de forma: $\Delta H\ A \exp(-E/RT)\ (1-\alpha)^n$ pentru a lua în considerare variația cantității de substanță în cursul unei reacții chimice, în care: α reprezintă gradul de transformare, A factorul preexponențial, iar E energia de activare a procesului.

David [87] studiază transferul de căldură în sisteme conținînd termocuple sub formă de inel, Pacor [88] pentru locașuri tip bloc, Willman [89 a] introduce factorul timp în evaluarea căldurilor de transformare, iar Traore [89 b] prezintă expresii ale curbelor DTA pentru transformări în care masa probei este constantă (transformări alotropice) și accentuează inexactitatea parametrilor cinetici evaluați din date DTA. S-au prezentat de asemenea tratări teoretice mai riguroase pentru curbele CD [86, 89].

IV.1.3.4. Calibrarea și delimitarea suprafeței DTA

Dacă calibrarea temperaturii a reprezentat o problemă relativ ușoară, etalonarea diferenței ΔT este mult mai dificilă. Comitetul ICTA a ales ca material de referință K_2SO_4, care prezintă pentru o tranziție solid I $\rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons$solid II, un vîrf DTA bine definit, cu o arie suficient de mare, astfel că vor fi reduse erorile de măsurare a ariei. Totodată, temperatura de tranziție (583°C) este situată convenabil în mijlocul domeniului de temperatură standardizat. Pentru etalonare se va compara aria vîrfului substanței de studiat cu aria vîrfului tranziției în K_2SO_4, recomandîndu-se următoarele condiții: $\beta = 4-10$°C/min; masa probei <300 mg. Aria se măsoară în °C²/mg care se împarte la viteza de încălzire, β(°C.s^{-1}), obținîndu-se aria în °C.s.mg^{-1}. În tabelul IV. 3 sînt redate valorile medii ale ariilor vîrfurilor DTA pentru materialele standard și valorile raportului dintre aria medie a vîrfului DTA pentru materialul standard și aria medie a vîrfului pentru K_2SO_4. Cu toate restricțiile impuse, se poate constata o dispersie mare a datelor, ceea ce indică că această metodă de standardizare încă nu poate fi considerată mulțumitoare. Cauzele principale care determină dispersia mare a valorilor măsurate sînt următoarele: trasarea incorectă a liniei de bază (eroarea aprox. 10%); configurația locașului probei, localizarea termocuplului, utilizarea incorectă a unor substanțe standard de calibrare (In, Ag_2SO_4, KNO_3) [90].

Interpolarea corectă a liniei de bază este una din cerințele principale ale determinărilor cantitative în DTA și calorimetria diferențială (CD). Incertitudinea în trasarea liniei de bază pentru o curbă DTA este legată în primul rînd de diferența mare între căldurile specifice ale probei înainte și după tranziție, mai ales în cazul cînd transformările sînt însoțite și de eliberarea de produși gazoși (reacții chimice, vaporizare sau eliminarea unor ingrediente) [91]. Orizontalitatea liniei de bază se poate îmbunătăți prin diminuarea acestor efecte, ceea ce se asigură prin diluarea probei cu materialul de referință sau prin acoperirea ei cu grafit [92]. Se cunosc mai multe metode pentru interpolarea liniei de bază (delimitarea suprafeței vîrfului DTA) care pornesc de la diferite procedee de extrapolare a liniei de bază

TABELUL IV. 3

Ariile medii ale vîrfurilor DTA şi rapoartele dintre ariile medii ale vîrfurilor şi entalpiile de transformare pentru substanţa analizată şi mărimile corespunzătoare pentru K_2SO_4

Compus	Nr. crt.	Aria medie a vîrfului DTA (°C.s. mg^{-1})	$\frac{\Delta H_x}{\Delta H_{K_2SO_4}}$	Nr. det.	$\frac{A_x}{A_{K_2SO_4}}$
KNO_3	50	53±47 (3–196)	1,16	12	2,9±2,5 (0,3–9,3)
In	53	41±53 (2–237)	0,61	11	1,7±0,9 (0,1–2,7)
Sn	51	78±93 (4–407)	1,28	10	3,1±2,0 (0,3–6,8)
$KClO_4$	51	74±60 (7–259)	2,13	12	5,2±4,4 (0,5–18,5)
Ag_2SO_4	48	40±34 (3–158)	0,55	12	3,0±3,3 (1,7–13,2)
SiO_2	53	4,6±4,2 (0,2–16,0)	0,22	12	0,3±0,3 (0,1–1,1)
K_2SO_4	54	20±18 (1–78)	—	—	—
K_2CrO_4	50	17±13 (1–63)	1,13	13	0,9±0,2 (0,1–1,3)
$BaCO_3$	62	51±73 (2–540)	1,62	13	2,2±1,3 (0,2–3,6)
$SrCO_3$	59	40±30 (2–122)	2,86	12	2,3±1,5 (0,2–4,3)

iniţiale, finale sau a ramurilor vîrfurilor DTA [47, 75, 76, 77, 93]. Se consideră drept cea mai corectă metodă pînă în prezent, aceea propusă de Gray [94] care este prezentată în figura IV. 9. $\Delta H_{2,1}$ reprezintă aria

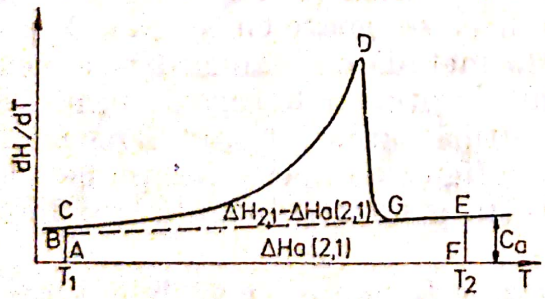


Fig. IV. 9. — Metodă pentru interpolarea liniei de bază în cazul topirii unui polimer.

ACDEF, $\Delta H_a(_{2,1})$, aria *ABEF*, iar diferenţa acestor două arii, *BCDG*, corespunde tocmai ariei căutate. Se extrapolează deci linia de bază înregistrată deasupra punctului de topire şi totodată se ţine seama şi de conţinutul amorf al probei.

Guttman şi Flynn [95] au arătat că linii de bază corecte se pot obţine şi prin extrapolarea în regiunea de tranziţie, pentru o temperatură dată, a valorilor corespunzătoare stării iniţiale şi finale. Pentru a reduce erorile de planimetrare şi interpolare a liniei de bază, datele pot fi transpuse pe un calculator electronic, folosindu-se metoda iteraţiei, bazată pe

binecunoscuta relaţie între căldura de tranziţie şi căldura specifică[96], metode ce se folosesc mai mult în tehnica CD.

Etalonarea suprafeţei DTA. Pentru utilizarea relaţiilor (IV. 7) în scopuri cantitative, care implică determinarea masei reactive sau a căldurii de transformare [19 b, 97], trebuie să se cunoască factorul instrumental de calibrare, *R*. Calibrarea se efectuează fie calorimetric, fie cu substanţe etalon pentru care se cunoaşte căldura procesului de transformare.

Substanţele etalon pot fi utilizate sau în experimente separate, sau ca standarde interne [98], iar pentru a mări precizia determinărilor în DTA, factorul de calibrare trebuie evaluat pentru fiecare regiune de temperatură studiată în parte [99], în timp ce în CD este suficientă folosirea unui singur factor, dar el trebuie să reprezinte media statistică a mai multor determinări [100]. Pentru comparaţii relative în locul ariei se poate utiliza şi numai înălţimea vîrfului DTA [101].

În tabelul IV. 4 sînt prezentate substanţele etalon recomandate pentru calibrarea ariilor în DTA şi CD.

TABELUL IV.4

Substanţe etalon utilizate în DTA şi CD pentru etalonarea suprafeţelor sau a scalei de temperatură

Temperatura	Substanţa etalon	ΔH(J/g) (topire)	ΔH(J/g) (inversie)
1	2	3	4
−38,9	Mercur	11,34	
29,8	Galiu	83,58	
32,1	$NaNO_3$		19,95
34,6	Azoxibenzen	90,72	
44,9	C_2H_6		10,88
47	CBr_4		20,20
48,2	Benzofenonă	98,7	
62,5	Acid palmitic	215,04	
69,4	Acid stearic	199,5	
69,8	Difenil	120,54	
80	Naftalină	145,74	
90	*m*-Dinitrobenzen	103,74	
99,3	Fenantren	105	
114	*o*-Dinitrobenzen	135,66	
121,8 (122,4)	Acid benzoic	142,38	
125	NH_4NO_3		52,92
128	KNO_3		53,76
130	$BaCl_2.2H_2O$	489,72 ($-2H_2O$)	
150	$CuSO_4.5H_2O$	959,7($-4H_2O$)	
156,4	In	28,42	
177	KSCN	108,02	
179	Ag_2S		17,14
180	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	660,24	
183,1	NH_4Cl		(7866,6 J/mol)
187,8	Pentaeritrol	323,82	
212	$AgNO_3$	74,34	

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul IV. 4 (continuare)

1	2	3	4
231,9	Sn	60,48	
239	Bifluorură de K	84,84	
252 (264)	$LiNO_3$	371,7	
271	Bi	62,61	
273	$NaNO_3$		39,9
299,8	$KClO_4$		99,54
306,2	$NaNO_3$	185,64	
327,4	Pb	23,1	
337	KNO_3	118,02	
350	$CdCO_3$	564,06 ($-CO_2$)	
398	$K_2Cr_2O_7$		121,39
412	Ag_2SO_4	25,62	
419,5	Zn	102,48	
425	$ZnCO_3$	478,8 ($-CO_2$)	
440	Na_2MoO_4	297,78	
445	AgCl	92,4	
498	$PbCl_2$	87,78	
553	LiBr	151,2	
565	$MgCO_3$	1268,4 ($-CO_2$)	
573	Cuarț	8,4—16,8	
575	$LiSO_4$	260,4	
583 (588)	K_2SO_4		51,66
588,8	Na_2WO_4		119,99
650	$MnCl_2$	299,46	
800	NaCl	491,4	
850	$CaCO_3$	1793,8($-CO_2$)	
961	Ag	105	
1069	K_2SO_4	220,9	

Cerințele esențiale pentru punerea în evidență a tranzițiilor de ordinul doi în DTA sau CD sînt următoarele: sensibilitate înaltă și stabilitate bună a liniei de bază.

Din distribuția temperaturii în starea finală și în starea inițială, Strella [102] deduce expresia pentru diferența de temperatură dintre suprafața și centrul probei, pentru cazul cînd suprafața este încălzită cu o viteză liniară, β;

$$\Delta T = \beta r^2/4a_2\ [1-\exp(-a_2\gamma t)] + \beta\ r^2\ /4a_1[\exp(-a_1\gamma t)] \qquad \text{(IV. 8)}$$

unde r, este raza cilindrului, a_1 și a_2 difuzibilitățile termice ale celor două forme, t timpul, iar γ este soluția corespunzătoare a ecuației Bessel care este de forma $f(\gamma r) = 0$.

Această relație arată că o modificare în difuzibilitatea termică va conduce la o variație sigmoidă nesimetrică, endotermă, nesimetria fiind datorată faptului că viteza de creștere a noii faze nu este egalată de viteza de dispariție a fazei vechi, endotermicitatea rezultînd din faptul că difuzibilitatea formei stabile la temperatură înaltă este de obicei mai mare decît a formei de temperatură joasă.

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura la care are loc vitrifierea sau o altă tranziţie de ordinul doi este considerată temperatura corespunzătoare punctului de inflexiune al sigmoidei.

IV.2. Termogravimetria

IV.2.1. Scurt istoric şi aparatură

Dezvoltarea termogravimetriei ca metodă a fost legată de studiul mineralelor şi precipitatelor analitice, extinderea ei la materialele polimere apărînd mult mai tîrziu, din anul 1946 (Duval şi Jellinek) [103]. Prima etapă în construirea termobalanţelor a constituit-o adaptarea balanţelor analitice obişnuite pentru înregistrarea grafică sau fotografică a pierderilor în greutate, suferite de substanţele încălzite la o temperatură constantă în funcţie de timp [104].

Principiul acestei metode statice a fost aplicat pentru prima dată de Hannay (1877) şi Ramsay (1879), iar Angström (1893) construieşte prima termobalanţă cu înregistrare, folosind un galvanometru cu oglindă. Termenul de termobalanţă a fost introdus mai tîrziu de Honda (1915). Cel care a pus bazele termogravimetriei neizoterme utilizînd o creştere neliniară a temperaturii a fost Marcel Guichardt (1923), care a trasat (prin puncte) şi prima curbă TG pentru fosfatul disodic. Cele mai importante perfecţionări în domeniul termogravimetriei se aduc abia după anul 1950.

IV.2.2. Termobalanţa

Orice termobalanţă modernă este constituită din: a) balanţa, b) cuptorul, c) programatorul de temperatură al cuptorului şi d) înregistratorul.

Detaliile de construcţie ale părţilor componente determină diferenţierea termobalanţelor prin: domeniul de temperatură în care pot fi utilizate, precizia de măsurare a variaţiilor în masa probei, modul de înregistrare, atmosfera de lucru etc.

O termobalanţă este considerată mulţumitoare dacă îndeplineşte următoarele condiţii [105]:

— înregistrează scăderea sau creşterea masei probei în funcţie de temperatură sau timp şi poate fi calibrată simplu şi periodic pentru a se asigura o bună precizie;

— cuptorul să poată opera într-un domeniu larg de temperatură de la temperatura ambiantă (sau chiar sub aceasta) pînă la 1 000, 1 600 sau 2 400°C;

— precizia de măsurare a masei trebuie să fie mai bună decît ± 0,01%, în timp ce pentru temperatură de cel puţin ± 1%;

— efectele fizice ca: efectele magnetice, curenţii de radiaţie şi convecţie datoraţi rezistenţelor de încălzire ale cuptorului nu trebuie să afecteze precizia balanţei; adică ea trebuie să fie bine izolată faţă de cuptor;

— poziţia creuzetului în cuptor trebuie să fie fixă şi cît mai aproape de termocuplu pentru ca temperatura înregistrată să reprezinte pe cît posibil temperatura probei;

— cuptorul trebuie să fie astfel echipat încît să permită încălzirea probelor cu diferite viteze de încălzire, controlul automat al temperaturii şi modificarea atmosferei cuptorului;

Scanned with OKEN Scanner

— vitezele de înregistrare ale masei şi temperaturii trebuie să fie uşor interschimbabile pentru a putea mări precizia înregistrării într-un interval de timp convenabil.

Balanţa este componenta principală a unei termobalanţe. După principiul de funcţionare se deosebesc balanţe tip nul [106], cu deviaţia braţului [11, 106], cu spirală de cuarţ sau wolfram [107], de torsiune [108] şi pivotale (axiale sau oscilante) [109].

Prima categorie se referă la primele tipuri de termobalanţe, iar răspîndirea lor este foarte mare şi în prezent. Principiul de funcţionare constă în menţinerea braţului balanţei la poziţia iniţială prin aplicarea unei forţe exterioare, foarte des întîlnită fiind ajustarea electromagnetică prin schimbarea poziţiei unui miez de fier sau a unui magnet într-o bobină, sau a unei bobine în alta [110]. În figura IV.10 este prezentată schema de principiu a balanţei tip nul.

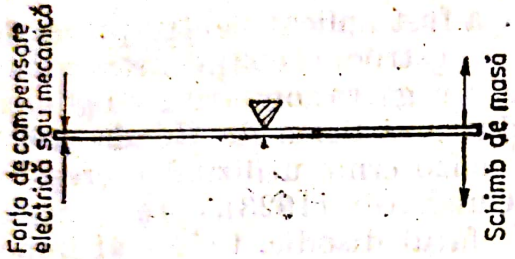


Fig. IV.10. — Balanţă tip nul.

La balanţele cu deviaţia braţului, deplasările sînt convertite în curbe pentru schimbul corespunzător al masei, fie prin înregistrare directă fotografică, fie prin înregistrarea unor semnale electrice generate de aceste deplasări. În figura IV. 11 sînt arătate patru tipuri de balanţe cu deviaţia braţului : tipul „a" se referă la balanţele în care proba este suspendată de un braţ ce oscilează liber ; balanţele de tipul „b" măsoară schimbările în greutate prin contracţia sau alungirea unei spirale ; balanţele de tipul „c" şi „d" măsoară oscilaţiile longitudinale, respectiv torsionale ale unui braţ fixat rigid.

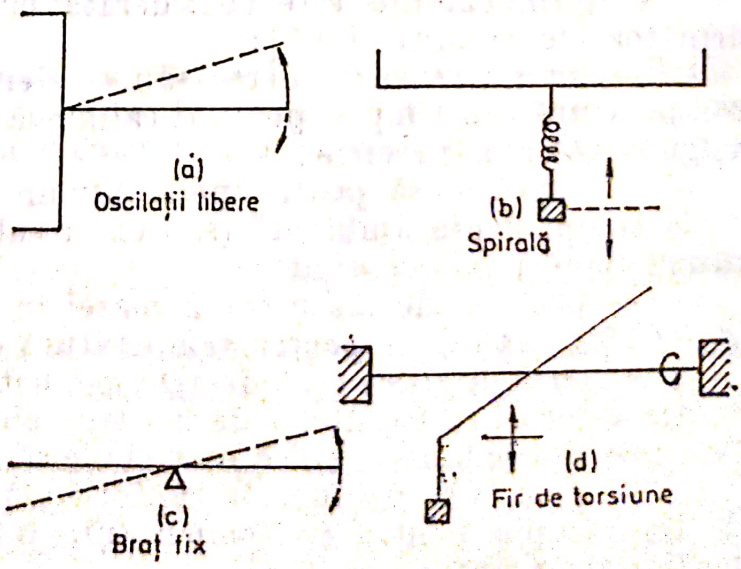


Fig. IV.11. — Balanţe cu deviaţia braţului.

Balanţele cu spirală de cuarţ măsoară schimbările în greutate prin variaţiile lungimii spiralei ; ele sînt foarte sensibile şi utile în tehnici microgravimetrice, dar sînt foarte fragile. Termobalanţele cu torsiune au de

asemenea o sensibilitate foarte mare de 2.10^{-5} g; în schimb, cele oscilante au o sensibilitate redusă și sînt mai puțin utilizate.

Geometria, mărimea și construcția *locașului pentru probe* au un efect hotărîtor asupra formei curbei TG. Locașurile diferă prin: materialul din care sînt confecționate, forma, cantitatea de probă pe care o pot conține și temperatura maximă la care pot fi folosite. Forme diferite ale locașurilor pentru probă sînt prezentate în figura IV. 12 [111—113].

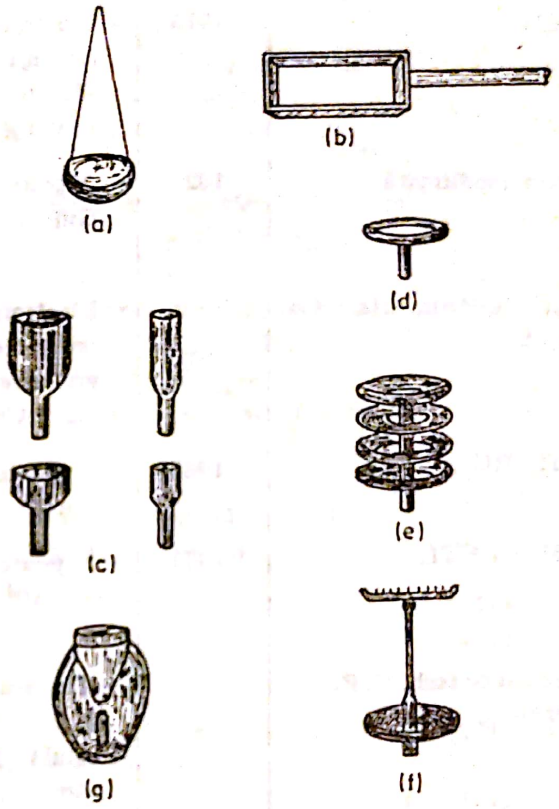


Fig. IV.12. — Locașuri pentru probe utilizate în termogravimetrie. Pentru probe: *a, b, d, e,* — solide; *c* — lichide; *g* — efervescente; *f* — foițe subțiri.

Dacă se lucrează sub presiune [114] sau în atmosferă autogenerată [115] locașurile trebuie să fie bine etanșate.

Locașurile pentru probă pot fi confecționate din sticlă, cuarț, aluminiu, grafit, oțel inoxidabil, Pt, aliaj Pt-Rh etc. Mărimea probei poate varia de la 1 mg la cîteva grame, dar cel mai des se utilizează probe între 5 și 100 mg; pentru studii cinetice se recomandă probe cît mai mici.

Cuptorul de încălzire este similar celui descris în DTA. Este recomandabil ca acesta să fie montat deasupra balanței pentru a diminua gradienții de temperatură care ar influența asupra preciziei balanței. Cu ajutorul programatorului de temperatură se pot realiza viteze de încălzire liniare (1—160°C/min) sau neliniare.

O clasificare a termobalanțelor comerciale și necomerciale împreună cu cîteva caracteristici mai importante, sînt prezentate în tabelul IV. 5.

Temperatura măsurată în termogravimetrie poate fi: temperatura cuptorului, temperatura în apropierea probei sau chiar temperatura probei. S-a constatat că diferența de temperatură dintre cuptor și probă poate fi pînă la 3—14°C în condiții normale de lucru, iar în vid chiar de 20°C [146]. Cea mai corectă metodă de măsurare a temperaturii este aceea care ia în considerare temperatura probei, iar locașurile de probă tip c-f asigură,

TABELUL IV.5

Termobalanţe comerciale şi necomerciale

Termobalanţa	Anul apariţiei	Caracteristici	Bibliografie
1	2	3	4
Honda	1915	— Tip nul; fir de cuarţ, creuzet porţelan sau Mg; încălzire electrică, cvasiizotermală; $T_{max} = 1000°C$; $m = 0,6$ g	[116]
Honda modificată	1923	— Japoneză — Guichard — balanţă hidrostatică	[117] [38g], [118]
Cahn Instruments Co., S.U.A.		— Electromagnetică, sensibilă, exactă, creuzet de Pt sau cuarţ de forma unei emisfere; $m = 0,001-0,02$ g; precizie 0,1%	[111]
Tip RG	1965	— Se poate lucra la $p = 1,33 \cdot 10^{-4}$ N/m² sau în atmosferă controlată	[119]
Model RTL	1971	— Se poate lucra sub presiunea $2,66 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^4$ N/m²	[120]
Linseis şi Netsch, R. F. Germania		— Măsoară temperatura deasupra probei $\beta = 1-10°C/min$; tip nul, detector cu celulă fotoelectrică, $T_{max} = 1550°C$, atmosferă controlată, balanţă de sedimentare	[121]
Chevenard Société ADAMEL Paris, Franţa	1936	— Tip deflexie; prima termobalanţă cu înregistrare automată fotografică prin urmărirea spotului unei fotocelule	[122]
	1945	— Primul instrument standard în TG — Vid înalt; $T_{max} = 1500°C$ — Sensibilitate foarte mare; 1 mg corespunde la 5 mm pe hîrtia înregistratoare; — $m = 1$ mg→50 g	
Chevenard modificată	1956	— Înregistrare automată; precizie 0,25% — Control mai bun al atmosferei din cuptor	[107c] [123]
McBain	1957	— Microtermobalanţă $m = 1-30$ mg — Vid; atmosferă controlată; vapori de apă sau mediu corosiv — Se poate cupla cu un aparat DTA	[124]

Tabelul IV.5 (continuare)

1	2	3	4
Termo-Grav American Instruments Co., S.U.A.	1926	— Tip deflexie, pe baza alungirii unei spirale; vid şi atmosferă controlată	[125]
	1970	— Înregistrator X—Y; $m = 0-10$ g; $\beta = 0{,}83-16{,}6$°C/min; $T_{max} = 1400$°C; — Cuptoare duble; în 1970 devine multi-funcţională DTA+TG	[124a]
Du Pont tip 950, S.U.A.	1964	— Tip deflexie sau nul; se aseamănă cu balanţa Cahn; sensibilitate 2 μg — Măsoară temperatura probei; $T_{max} = 1200$°C	[126]
	1970	— Schimb rapid al atmosferei dinamice O_2, H_2, Ar; $m = 1-100$ mg; vid; $\beta = 0{,}5-30$°C/min	[127]
	1971	— Adaptare pentru lucru sub presiune	[128]
	1972	— $p = 2 \cdot 10^6$ N/m²; $T_{max} = 350$°C; $p = 6{,}8 \cdot 10^6$ N/m; $T_{max} = 450$°C — Se măsoară şi susceptibilitatea magnetică	
	1974	— Vid înaintat	[129]
	1967	— Devine multifuncţională TG+DTA+ + analiză electrotermică	[130]
Termobalanţa Perkin-Elmer, S.U.A.			[111], [131]
Termobalanţa pentru studii sub presiune	1959	— Vid şi $p = 4 \cdot 10^6$ N/m²	[128a], [132]
	1962	— $p = 6 \cdot 10^6$ N/m²	[133]
	1968	— $p = 1 \cdot 10^7$ N/m²	[134]
	1972	— $p = 7 \cdot 10^6$ N/m², perfecţionată	[135]
Sharples Corp., S.U.A.		— Tip nul, compensare electromagnetică	[121]
Stanton Instruments, Ltd S.U.A., Anglia		— Tip deflexie; $m = 0{,}1$ mg — 1 g; vid	[121]
Stone Model, TGA—3A, TGA—5, S.U.A.		— Tip nul; $T_{max} = 1500$°C; termobalanţa Cahn modificată; curent de gaz reglabil; $p = 10-7 \cdot 10^3$ N/m²	[121]
Testing Equipment, S.U.A.		— Microtermobalanţă; tip deflexie	[121]
Testut Co.		— Tip nul; $m = 400$ mg — Controlul atmosferei	[121]
		— Tip nul, compensare electromagnetică	[121]
Niagara Electronics, S.U.A.		— Tip nul, compensare electromagnetică — Precizie 1%; $m = 30-3000$ mg	[121]
Fischer Scientific, S.U.A.		— Tip nul, compensare electromagnetică — Traductor diferenţial	[121]

1	2	3	4
Brabender Instruments Inc., S.U.A.		– Tip deflexie	[121]
Eyraud A.R.A.M., Franța		– Tip nul, compensare electromagnetică – Scară parabolică de înregistrare; atmosferă controlată; $m = 100$ mg – – 1 g; $T_{max} = 1200°C$; pirometru optic	[121]
Ainsworth and Sons, S.U.A.		– Tip deflexie; $m = 100$ mg – 4 g; atmosferă controlată; vid sau mediu ambiant	[121]
Termobalanțe automate	1973	– Sensibilitate 10^{-4}g/mm; $T_{max} = 1000°C$	[136]
Microtermobalanță	1971	– Studiul proceselor catalitice și al produșilor intermediari de reacție	[131], [137]
Termobalanțe pentru atmosfere controlate		– Atmosferă dinamică: CO_2, N_2, Ar și oxidativă; $\beta = 1-100°C/min$ – Atmosfere corosive (HCl) – Vid 10^{-4} N/m²; DTA + TG + IR	[138] [125b], [139] [140]
Termobalanță diferențială, De Keyser Sartorius Werke, R. F. Germania		– Tip deflexie – Probe perechi – Înregistrare fotografică – $m = 0{,}1$ mg – 2,5 g; 5 mg/180 mm	[121]
C. A. Brinkmann Co. Inc.		– Tip nul, microbalanță, vid, atmosferă controlată	
Great Neck, S.U.A.		– Tip deflexie; $m = 100$ μg – Tip deflexie, balanță de sedimentare	
Termobalanțe cu înregistrare electronică			[114], [141]
Balanțe cu cristale de cuarț rezonante	1971	– Sensibilitate 10^{-12} g/cm²; $df/f = dm/m$; f – frecvența de rezonanță	[142]
Termobalanțe pentru temperaturi ridicate		– Atmosferă controlată; $T_{max} = 2800°C$	[143]
Termobalanțe automate pentru mai multe probe	1972	– 8 probe succesive; $m = 10$ mg – Cicluri repetate încălzire-răcire	[61b], [144]
Termobalanțe pentru studiul ablațiunii polimerilor			[145]

într-o oarecare măsură, determinarea temperaturii probei deoarece sudura termocuplului este situată foarte aproape de probă. Există mai multe posibilități de calibrare a temperaturii în TG [147], ca materiale standard utilizîndu-se aceleași substanțe recomandate și în DTA.

În afară de acestea se pot utiliza și materialele cu tranziții magnetice, măsurătorile fiind bazate prin puncte Curie, standardul feromagnetic fiind suspendat de brațul balanței într-un cîmp magnetic care este astfel orientat, încît componenta verticală a forței magnetice să acționeze asupra probei. În momentul în care proba atinge punctul Curie, masa magnetică echivalentă se diminuează la zero, iar balanța indică o pierdere aparentă în greutate. Reproductibilitatea determinărilor este de $\pm 1°C$. Se pare că ICTA va adopta această ultimă tehnică de etalonare deoarece este mai puțin afectată de natura chimică a atmosferei, viteza de încălzire, mărimea probei și a cîmpului magnetic, prezența altor standarde etc.

Înregistrările pot fi făcute cu *înregistratoare* potențiometrice, X-Y, fotografic etc. Cel mai convenabil pentru studiile în TG, ar fi utilizarea unei înregistrări a schimbului procentual în greutate, însă nu există decît foarte puține înregistrări de acest fel [67 b].

IV.2.3. Termogravimetria derivată, diferențială, fracțională și cvasiizotermală

În timpul degradării substanțelor organice și mai ales a polimerilor pot avea loc reacții paralele, astfel că interpretarea datelor TG devine dificilă. Pentru mărirea posibilităților de aplicare a TG în studiul unor astfel de fenomene au fost dezvoltate: termogravimetria derivată [34 f, 98, 108 b, 112, 148, 149], diferențială [150], fracțională [151] și cvasiizotermală [152].

Principiul termogravimetriei derivate constă în înregistrarea vitezei de mișcare a suportului probei. Derivarea se face electronic, rezultatul fiind curba DTG. Avantajele curbelor DTG, care se aseamănă cu o curbă DTA, constă în faptul că se separă mai bine stadiile succesive ale proceselor complexe și se pot citi cu precizie mare temperaturile specifice vîrfului, adică cele corespunzătoare vitezei maxime de transformare. Temperaturile inițiale și finale sînt însă afectate de aceleași erori [153]. Metoda se poate utiliza și în scopuri cantitative, dacă curba, prin calibrare, a fost transpusă în coordonate $\left(\frac{mg}{mm}\right)$. Calibrarea curbei DTG se face utilizînd substanțe care prezintă o viteză constantă a pierderii în greutate ca de exemplu evaporarea alcoolului metilic la temperatura camerei [154].

Termogravimetria diferențială face apel la încălzirea a două probe identice în două cuptoare identice, dar programate unul cu cîteva grade mai coborîte decît celălalt. Diferența de greutate este înregistrată în funcție de timp sau de temperatură ca o curbă TG diferențială, iar aria de sub curbă este egală cu schimbul total în greutate.

Termogravimetria fracțională constă în atașarea de brațul balanței de care este suspendată proba, a unor tuburi de formă specială care conțin diferiți absorbanți pentru produsele volatile eliminate în cursul încălzirii. Se fac mai multe înregistrări în aceleași condiții de încălzire cu schimbarea tuburilor absorbante, obținîndu-se astfel curbe TG fracționale.

8—c. 545 27

Termogravimetria cvasiizotermală constă în întreruperea creşterii liniare a temperaturii în momentul începutului transformării şi menţinerea probei la această temperatură constantă, eliminîndu-se, după părerea autorilor, în acest mod erorile specifice tehnicilor dinamice care afectează valorile parametrilor cinetici [105, 115, 152].

IV.3. Tehnici bazate pe măsurarea cantitativă şi calitativă a produşilor volatili degajaţi (EGA şi EGD)

Conform definiţiilor prezentate, determinarea calitativă şi cantitativă a produşilor volatili rezultaţi în urma desorbţiei, evaporării (fenomene fizice) sau a reacţiilor chimice induse termic, se bazează pe două grupe mari de tehnici. Prima grupă, metodele detectării (EGD), cuprinde orice tehnică care pune în evidenţă şi înregistrează în cursul unei analize termice, degajarea produşilor volatili, fără să urmărească cunoaşterea naturii acestora. Cea de a doua grupă, analiza gazelor degajate (EGA), se referă la diferitele tehnici de analiza gazelor, prin care se determină atît natura cît şi cantitatea produşilor volatili formaţi în cursul încălzirii. Fiecare din cele două tehnici face apel la o aparatură extrem de variată, începînd de la detectoarele de conductivitate sau manometre simple, pînă la spectrometrele de masă cu rezoluţie înaltă. Tehnicile de analiză a gazelor pot fi continue sau intermitente, în funcţie de aparatura folosită. De exemplu, dacă se utilizează un cromatograf de gaze, modul de operare este intermitent, iar în cazul folosirii unui spectrometru de masă, analiza se poate face şi în mod continuu [11, 155].

IV.3.1. Detectarea produşilor volatili degajaţi în cursul încălzirii

Istoric şi aparatură. Fondatorii acestei metode sînt consideraţi Rogers, Yashuda şi Zinn [156], care au înregistrat primele curbe EGD cu ajutorul unui detector de conductivitate termică. Concomitent Stone [157], Lodding şi Hammell [33a], lucrînd în atmosferă dinamică, au folosit în aparatele lor DTA de fapt principiul metodei de detectare a gazelor.

În funcţie de detectorul folosit se pot deosebi mai multe tehnici ca : termoconductometrică [33a, 156—158], termoradiometrică, termomanometrică [159], termovolumetrică [160] etc.

IV.3.1.1. Termoconductometria

Aparatura utilizată în tehnica EGD, în cazul cînd detectarea produşilor volatili se face prin celule de conductivitate termică este compusă din : camera de piroliză, un tub de combustie şi detectorul.

— Camera de piroliză poate fi de construcţie specială [156, 158a,b] sau se poate utiliza orice cuptor al unei alte unităţi de studiu al comportării termice (aparate DTA, TG etc.), şi deseori tehnica EGD este cuplată cu alte metode.

Scanned with OKEN Scanner

— Tubul de combustie poate fi umplut cu un amestec de cărămidă refractară și oxid de cupru, care servește drept catalizator pentru transformarea produșilor de piroliză în gaze simple.

— Detectorul de conductivitate este format din termistori sau rezistențe electrice, montate într-o punte Wheastone. Semnalul de ieșire al detectorului este înregistrat la un înregistrator X—Y în funcție de temperatura probei, obținîndu-se astfel o curbă EGD, care se aseamănă foarte bine cu o curbă DTG. Aparatul mai poate fi echipat cu diferite vase absorbante, trape pentru captarea gazelor, în vederea analizei lor ulterioare cu ajutorul altor metode. Ca anexe pot figura instalații pentru realizarea vidului sau introducerea unui gaz purtător (He, Ar etc.).

IV.3.1.2. Termomanometrie*

Începînd cu anul 1966, McNeill a dezvoltat o nouă tehnică, destinată mai ales pentru studiul reacțiilor complexe de descompunere termică a polimerilor în condiții de vid înaintat [159a]. Măsurarea produșilor volatili degajați din probă se bazează pe urmărirea variațiilor de presiune într-un sistem evacuat continuu, iar schema unei instalații termomanometrice pentru înregistrarea curbelor EGD este prezentată în figura IV.13[159a,b]. Aparatura se compune dintr-un cuptor, care poate fi încălzit cu diferite viteze sau funcționează izoterm, locașul pentru probă, prevăzut

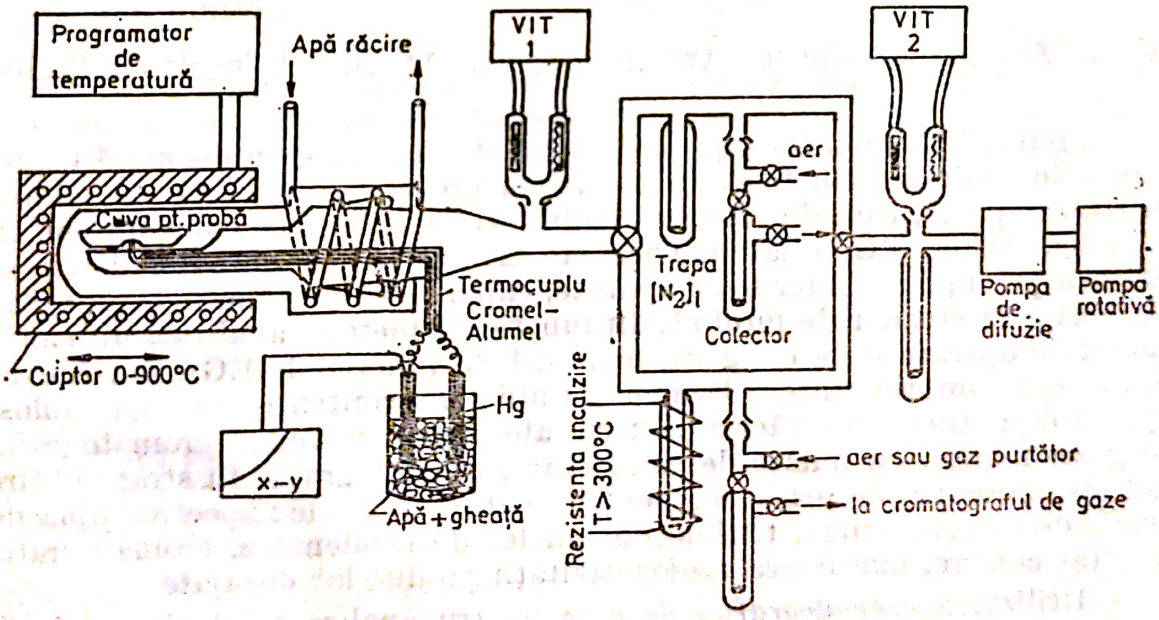


Fig. IV.13. — Schema unei instalații EGD bazată pe urmărirea variațiilor de presiune.

cu o cuvă pentru substanță și un termocuplu și două vacummetre pentru măsurarea presiunii. Primul vacummetru măsoară presiunea totală a produșilor volatili, iar cel de-al doilea, presiunea gazelor necondensabile la

* Nomenclatura utilizată de McNeill, atît în definirea tehnicii, cît și pentru curbele obținute nu este conformă cu indicațiile ICTA, deoarece noțiunea de „analiză termică de volatilizare" se referă la un fenomen fizic simplu (volatilizarea) și nu la o reacție complexă cum este de exemplu descompunerea termică a polimerilor.

temperatura azotului lichid (−196°C). Produşii volatili sînt colectaţi în trape cu azot lichid, din care sînt apoi trecuţi prin detentă în colectoare pentru gaze, în vederea unor analize ulterioare. Pentru a mări posibilităţile de informare a metodei se pot adapta dispozitive pentru condensarea diferenţiată a produşilor volatili, prin introducerea unor trape răcite la temperaturi diferite.

În afara produşilor volatili, condensabili şi necondensabili la temperaturile de răcire a trapelor, pe porţiunile instalaţiei aflate la temperatura camerei, mai ales la ieşirea din cuptor, se pot condensa fracţiuni cu masă molară mai mare, volatile numai la temperatura de reacţie, aşa-numita „fracţiune rece". Pentru simplificarea etalonărilor necesare pentru studii cinetice, se poate ataşa un al doilea cuptor, care asigură transformarea produşilor de reacţie în gaze simple (CH_4, CO, CO_2) [159c], sau se utilizează metode speciale pentru etalonare [159d].

IV.3.1.3. Termovolumetrie

Această tehnică se bazează pe măsurarea volumului sau a debitului de gaze degajate [160]. O variantă a acestei tehnici utilizează pentru măsurarea gazelor eliberate un indicator de gaze combustibile [161]. Avantajul metodei constă în faptul că nu sînt necesare etalonări pentru fiecare tip de produs volatil în parte şi prin urmare metoda este utilă şi în studii cinetice.

IV.3.2. Analiza produşilor volatili degajaţi în cursul încălzirii (EGA)

Metodele de analiză a produşilor volatili rezultaţi în decursul transformărilor chimice sau fizice la încălzirea probei, se prezintă ca tehnici foarte complexe, care de cele mai multe ori se utilizează concomitent cu metodele DTA, TG, dilatometrice etc. Înregistrarea curbelor EGA se bazează pe cuplarea diferitelor aparate, capabile să determine compoziţia chimică a produşilor de piroliză. În funcţie de metoda analitică utilizată, modul de operare şi de înregistrare a curbelor, metodele EGA pot fi continue sau intermitente. Pentru studii intermitente se pot folosi [11, 162]: trape de răcire sau cu absorbanţi chimici, cromatografia de gaze, tehnica cu nuclee de condensare, cromatografia în strat subţire sau spectroscopia de masă, iar pentru analize continue: spectroscopia de masă, detectori chimici, titrimetria, nuclee de condensare, cromatografia în strat subţire, măsurarea radioactivităţii produselor degajate.

Utilizarea *cromatografiei de gaze* pentru analiza produşilor volatili rezultaţi în urma analizei termice este condiţionată de buna funcţionare automată [163a, b] sau manuală [163c], a unui sistem de valve [164] pentru introducerea probelor în cromatograf la intervale bine definite de timp sau la anumite temperaturi. Alegerea temperaturilor caracteristice pentru studiu este uşurată de cuplarea cromatografului cu o termobalanţă [163, 165] sau un aparat DTA [166].

Metodele titrimetrice permit analiza continuă a produşilor volatili. În acest scop se foloseşte o atmosferă dinamică, gazul purtător împreună cu produşii volatili degajaţi din probă trecînd prin soluţii absorbante unde sînt titrate continuu cu un reactiv adecvat [167, 168]. Cantitatea de reac-

Scanned with OKEN Scanner

tiv utilizată este înregistrată în funcţie de timp sau temperatură, cu ajutorul unui potenţiometru legat de o biuretă automată. Dezavantajul metodei constă în faptul că nu pot fi dozaţi decît produşii volatili relativ simpli ca: H_2O, HCl, NH_3, SO_2, CO_2, Cl_2 etc.; se poate obţine de asemenea derivata curbei de titrare.

Spectroscopia IR se poate folosi singură sau cuplată cu o termobalanţă [169].

Analiza produşilor volatili, folosind *nuclee de condensare*, se bazează pe faptul că particulele de produşi volatili pot constitui centre de condensare pentru atmosfera suprasaturată cu vapori de apă [170]. Numărul de picături de apă formate va fi proporţional cu cantitatea de gaz degajat; picăturile pot fi evidenţiate cu ajutorul metodei de difuzie a luminii.

Dacă se formează gaze nedecelabile, acestea pot fi convertite în gaze detectabile [171]. Datorită sensibilităţii mari, metoda poate fi utilizată pentru determinarea cu mare precizie a temperaturilor de descompunere.

Aparatura poate fi cuplată cu spectrometre de masă [172].

Cromatografia în strat subţire se pretează mai ales pentru analiza produşilor volatili cu masa molară mai mare şi pentru amestecuri complexe. Deşi este foarte puţin aplicată în prezent, se poate aprecia că în viitor se va impune în studiul descompunerii termice a polimerilor, putîndu-se determina calitativ şi cantitativ produşii de descompunere prin procedeele cunoscute în această tehnică cromatografică [173].

Analiza produşilor volatili cu ajutorul unui detector cu flacără de ionizare este foarte sensibilă pentru evidenţierea produşilor volatili ce conţin carbon, limita inferioară de sensibilitate fiind de 10^{-4} μg.

Schema sumară a unui astfel de dispozitiv este prezentată în figura IV. 14 [174]. Instalaţia este compusă dintr-un cuptor încălzit, cu o viteză programată, detectorul cu flacără de ionizare şi un înregistrator. Trecerea gazelor prin detector este asigurată cu ajutorul unui gaz purtător inert.

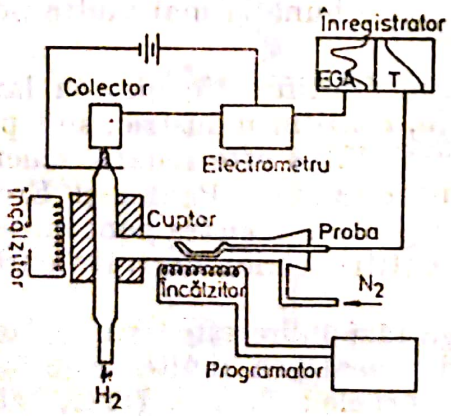


Fig. IV.14. — Schema unui sistem EGA prevăzut cu detector cu flacără de ionizare.

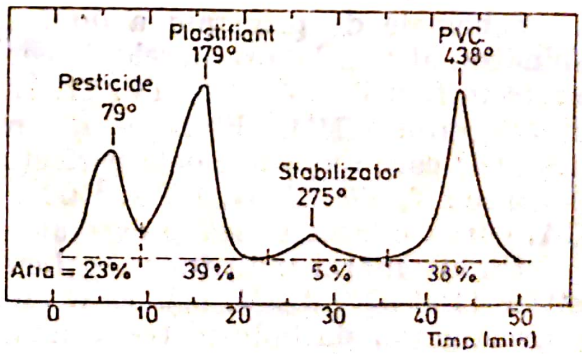


Fig. IV.15. — Curba EGA obţinută cu sistemul prevăzut cu detector cu flacără de ionizare pentru o receptură de PVC, $m = 9{,}4$ mg, $\beta = 10°C/min$.

Acest sistem se poate utiliza pentru aprecierea stabilităţii termice a polimerilor [175], la analiza urmelor de substanţe organice din apă, sau în minerale [176], la stabilirea compoziţiei unor recepturi polimere [174] (fig. IV. 15).

Spectroscopia de masă este cea mai eficientă tehnică în analiza produşilor volatili, rezultaţi din reacţiile chimice, deoarece se pot obţine informaţii atît asupra naturii, cît şi a cantităţii de produşi rezultaţi [177]. Dacă amestecul de gaze este foarte complex, atunci el poate fi trecut în prealabil printr-un cromatograf pentru o separare premergătoare, iar pentru interpretarea datelor se poate folosi un calculator.

O remarcă generală care se desprinde din prezentarea tehnicilor de determinare calitativă şi cantitativă a gazelor degajate în timpul analizei termice, este că eficienţa poate fi mărită prin cuplarea mai multor metode de analiză termică. Utilizarea rezultatelor obţinute prin mai multe metode are avantajul că pot fi eliminate erorile datorate parametrilor operaţionali şi totodată se asigură atribuirea corectă a cauzelor diferitelor efecte termice. Astfel, de exemplu, o transformare (fizică sau chimică) neînsoţită de degajare de produşi volatili nu poate fi evidenţiată în curbele EGD, EGA sau TG, dar apare în curbele DTA. Suprapunerea mai multor procese endo- sau exoterme nu trebuie să apară în curbele TG, DTG sau DTA, dar va fi bine evidenţiată în curbele EGD şi EGA. Ultimele curbe oferă totodată informaţii asupra complexităţii reacţiilor chimice prin multitudinea produşilor volatili rezultaţi. Din aceste motive au fost dezvoltate tehnici cuplate, simultane sau succesive de analiză termică.

IV.4. Tehnici cuplate, simultane utilizate în studiul comportării termice a polimerilor

Cuplarea diferitelor tehnici, pe lîngă obţinerea unor multitudini mai mari de informaţii, prezintă avantajul că se pot realiza condiţii pentru lucru la parametri constanţi, chiar şi în cazul cînd aceştia variază în cursul analizei (compoziţia atmosferei, presiune, temperatură, viteza de transformare, originea şi caracteristicile probei etc.).

Aparatura folosită are un grad înalt de complexitate şi majoritatea instalaţiilor multifuncţionale prezintă o precizie bună şi mai multe posibilităţi de operare.

Schemele de principiu a două aparate multifuncţionale, cu largă răspîndire, atît în laboratoarele de cercetare, cît şi în industrie, sînt prezentate în figurile IV. 16 şi IV. 17. În figura IV. 16 este redată schema derivatografului MOM-Budapesta, construit de Paulik, Paulik şi Erdey [148, 168] care după ultimele perfecţionări poate înregistra concomitent opt curbe : T, TG, DTG, DTA, EGD, EGA (titrimetrie), derivata curbei EGA, curba dilatometrică şi derivata ei.

Un alt aparat multifuncţional,cu largă răspîndire este termobalanţa Mettler [163 b] (fig. IV. 17), care oferă de asemenea multe posibilităţi de investigaţie, putîndu-se trasa simultan curbele : T, TG, DTG, DTA, EGA şi cele de spectroscopie de masă. O listă sumară a aparatelor multifuncţionale împreună cu caracteristicile lor este prezentată în tabelul IV. 6.

Alegerea tehnicilor cuplate trebuie făcută însă cu deosebită grijă deoarece nu orice cuplare este avantajoasă. De exemplu, metoda TG se poate utiliza în condiţii avantajoase numai la viteze mici de încălzire şi mase foarte mici, în timp ce DTA nu funcţionează corect decît cu viteze mari de încălzire şi mase mari de substanţă, astfel că cuplarea acestor tehnici impune un compromis între cele două posibilităţi.

Scanned with OKEN Scanner

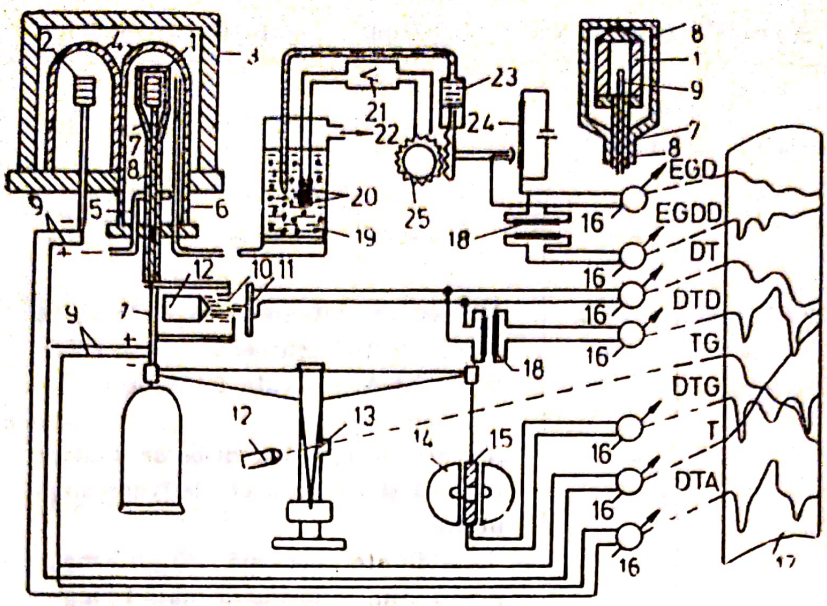


Fig. IV.16. — Schema unui aparat pentru înregistrarea simultană a curbelor T, DTA, TG, DTG, dilatometrică (DT), dilatometrică derivată (DTD), EGD și derivata EGD (EGDD). *1* — probă; *2* — referință; *3* — cuptor; *4* — clopot de silice; *5* — tub pentru introducerea gazului purtător; *6* — tub pentru evacuarea gazelor; *7*, *8* — tub de silice; *9* — termoelement; *10* — diafragme; *11* — sursă de lumină; *12* — lampă; *13* — oglindă; *14* — magnet; *15* — bobină; *16* — galvanometre; *17* — hîrtie fotografică; *18* — transformator; *19* — absorber; *20* — electrozi; *21* — amplificator; *22* — pompă de vid; *23* — biuretă; *24* — potențiometru; *25* — motor.

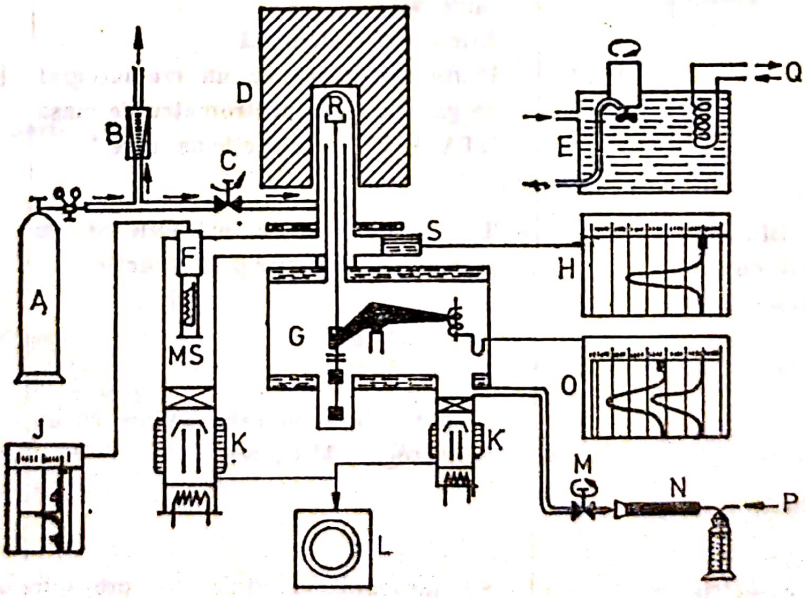


Fig. IV.17. — Sistemul Mettler, termobalanță — spectrometru de de masă. *R* — cameră de reacție; *F* — *MS* spectrometru de masă; *J* — înregistrator; *S* — lampă de ionizare pentru măsurarea presiunii; *H* și *O* — înregistratoare (*H* — curbă de presiune, *O* — curbă TG); *A*, *B* — sistem pentru introducerea gazului purtător; *L* — pompă de vid preliminar; *K* — pompă de difuzie; *G* — balanță; *D* — cuptor; *E*, *Q* — baie de termostatare anexă; *P*, *N*, *M* — sistem de admisie gaz inert în corpul balanței.

TABELUL IV.6

Aparate multifuncționale împreună cu caracteristicile lor

Aparatul multifuncțional	Anul apariției	Caracteristici	Bibliografie
1	2	3	4
Derivatograf MOM-Budapesta, R. P. Ungară	1958	— Înregistrare fotografică simultană pe aceeași hîrtie a curbelor T, TG, DTG, DTA, EGA, derivata EGA de titrare	[148b]
		— Are accesorii pentru curbe de dilatare termică și derivata ei, derivare magnetică	[168]
		— Sensibilitate maximă $20 \pm 0{,}2$ mg; $p = 1$ atm, domeniul de masă 10 mg—10 g; $T_{max} = 1100°C$	[152]
		— Diferite locașuri de probă	
		— Atmosferă dinamică (N_2, CO_2, Ar, O_2) și autogenerată	
		— Poate lucra izoterm și izobar	
Mettler, Elveția	1964	— Cea mai sofisticată termobalanță, tip deflexie; domeniul de masă 0—1000mg, $T_{max} = 1000$, 1600 sau 2400°C	[163b], [178]
		— Înregistrează concomitent TG, DTG, T, EGA, presiunea și viteza curentului de gaz	
		— Atmosferă controlată	
	1974	— Poate fi cuplată cu un cromatograf de gaze sau un spectrometru de masă DTA + TG + difracție de raze X	[164b], [202]
Alte aparate multifuncționale, DTA cuplat cu analiza termică și tehnici înrudite		— $T_{max} = 1400°C$; se măsoară cu un pirometru; încălzire prin inducție	[179]
DTA + EGA		— Se pot determina prin cuplare cu un cromatograf H_2O, NH_3	[180]
DTA + conductibilitate termică			[181]
DTA + termomanometrie		— Se măsoară variațiile de presiune pentru reacții în sistem închis	[182]
DTA + termobarogravimetrie		— Măsoară continuu masa și presiunea funcție de temperatură	[183]
TG + conductibilitate electrică			[184]

Tabelul IV. 6 (continuare)

1	2	3	4
DTA + măsurători dielectrice			[185]
TG + susceptibilitate magnetică			[186]
DTA + difracţie de raze X		— Aparat comercial — Presiune controlată şi cristalografie	[187 a] [187]
DTA + analiză fototermică (termoluminiscenţă)		— Se utilizează la studiul fotodegradării polimerilor	[188]
TG + EGD + spectroscopie de masă			[189]
DTA + EGD + spectroscopie de masă			[190]
TG + cromatografie de gaze + spectroscopie de masă			[165]
DTA + EGA + cromatografie de gaze			[191]
EGD + spectroscopie de masă		— Studiul descompunerii polimerilor (poliuretani, PVC, răşini)	[192]
DTA + microscopie		— Observarea schimbărilor suprafeţei probei şi fotografierea acestora — Studiul transformărilor de fază	[193]
TG + microcalorimetrie			[194]
TG + DTA	1969	— Balanţă cu torsiune	[195]
TG + DTA + calorimetrie diferenţială			[196]
TG + dilatometrie			[187 c, d]

Este de asemenea în curs de investigaţie asocierea altor tehnici, de exemplu : TG cuplată cu microscopie electronică, difracţie de raze X, difracţie de electroni şi metode spectroscopice (spectroscopie de masă).

VI.5. Factori care afectează rezultatele obţinute cu ajutorul metodelor termice de studiu

Natura, precizia şi acurateţea rezultatelor metodelor termic-dinamice de studiu sînt puternic influenţate de un mare număr de parametri operaţionali, fiind legaţi de factori instrumentali şi de caracteristicile probei [197].

IV.5.1. Factori instrumentali

a) *Viteza de încălzire* este unul dintre cei mai importanţi parametri operaţionali care influenţează determinările termice. Cu creşterea vitezei de încălzire, întregul domeniu de transformare este deplasat spre tempera-

turi mai ridicate. Totodată se observă o lărgire a domeniului de degradare, influenţa cea mai mare înregistrîndu-se asupra temperaturii finale [198]. Vitezele mici de încălzire favorizează stabilirea unor condiţii de preechilibru şi, prin urmare, în cazul transformărilor reversibile, influenţa vitezei de încălzire va fi cu mult mai mare. Dacă proba suferă mai multe transformări succesive, atunci separarea acestora impune o alegere judicioasă a vitezei de încălzire. Cu cît viteza de încălzire este mai mică, cu atît intervalele de transformare se separă mai bine şi se situează în regiuni de temperatură mai largi, mărindu-se prin aceasta domeniul de stabilitate a produşilor intermediari (în acest mod s-au putut descoperi noi compuşi chimici). Viteza de încălzire, totuşi, nu poate fi micşorată prea mult deoarece vîrfurile devin prea aplatizate, şterse.

În DTA, cu creşterea vitezei de încălzire se observă, pe lîngă deplasarea spre temperaturi mai înalte, şi o variaţie a formei şi ariei vîrfului după o relaţie empirică de forma [199]:

$$\Delta H = \frac{A}{\mathrm{tg}(\ln \beta(\beta - G)/M)} \qquad \text{(IV.9)}$$

unde G şi M sînt două constante. Modificări similare se observă şi în curbele EGD şi EGA [159].

Cu cît viteza de încălzire este mai mare, cu atît vîrfurile sînt mai înguste şi evidenţierea unor tranziţii cu efecte termice mici devine mai uşoară, dar în cazul cînd au loc procese termice în domenii de temperatură apropiate, acestea se vor suprapune, iar interpretarea curbelor devine imposibilă.

La viteze de încălzire mari, poate creşte de asemenea cantitatea de produşi gazoşi reţinuţi în interiorul probei, ducînd la erori serioase, de aceea Mackenzie şi Farguharson [200] au propus standardizarea vitezei de încălzire de 10°C/min, dar acest lucru nu este posibil datorită complexităţii proceselor termice ale diferitelor substanţe, care impune utilizarea unor condiţii experimentale specifice de studiu. În general, în cazul unor efecte termice mici, vitezele de încălzire mici nu vor fi avantajoase în DTA, în schimb ele sînt preferate în TG, deoarece favorizează separarea proceselor.

În cazul pirolizei polimerilor, cu creşterea vitezei de încălzire creşte cantitatea de reziduu carbonic ce se formează în atmosferă inertă. De fapt viteza de încălzire optimă constituie întotdeauna un compromis între posibilităţile tehnice ale aparaturii (sensibilitate, materialul inert folosit, construcţia cuptorului etc.) şi natura probei de cercetat.

Curbele termoanalitice derivate sînt mai puternic influenţate de viteza de încălzire, iar reacţiile consecutive pot fi uşor evidenţiate prin modificarea vitezei de încălzire [201]. De fapt în aceasta constă unul din avantajele mari ale metodelor dinamice, deoarece în studii izoterme astfel de procese nu pot fi diferenţiate între ele.

b) Pentru o rezoluţie convenabilă a curbelor de analiză termică trebuie de asemenea folosită o *viteză optimă de înregistrare*. Astfel pentru a separa două sau mai multe procese succesive lente, se va folosi o viteză de înregistrare rapidă, şi viceversa. În DTA se preferă viteze de înregistrare mai mici, pentru o delimitare mai bună a ariei şi pentru micşorarea oscilaţiilor liniei de bază.

c) Prin *atmosfera din cuptor* se înţelege atmosfera din spaţiul liber din interiorul cuptorului, iar în cazul transformărilor chimice, atmosfera

Scanned with OKEN Scanner

din cuptor este mereu variabilă şi greu de controlat, indiferent de cea creată iniţial. În funcţie de natura ei, atmosfera poate fi inertă, oxidantă, reducătoare sau autogenerată.

O atmosferă inertă inhibă sau accelerează procesele de difuzie după cum ea este statică, dinamică sau vid [146, 202], iar într-o atmosferă oxidantă sau reducătoare se poate studia efectul concentraţiei agenţilor activi din aceste atmosfere. Determinările în atmosferă autogenerată se fac în prezenţa gazelor rezultate în urma descompunerii termice. Ea este recomandată mai ales în studiul reacţiilor de echilibru, deoarece uşurează atingerea echilibrului. Ea se mai poate utiliza pentru studiul materialelor neomogene sau explozive, materialelor sensibile la aer, volatile, pentru distilare distructivă etc. Cu cît presiunea parţială a vaporilor este mai mare, cu atît descompunerea are loc la temperaturi mai ridicate (apropiate de cele de echilibru); presiunea vaporilor creşte cu viteza de încălzire. Rezultatele obţinute atunci cînd presiunea este menţinută egală cu cea atmosferică sînt comparabile cu cele obţinute în vid. Prin aceasta se explică de ce temperaturile de descompunere în vid sînt mai mici decît în alte atmosfere.

Vaporii de apă influenţează asupra reacţiilor de deshidratare; uneori se observă chiar o creştere aparentă de masă, datorită unui efect de absorbţie a gazelor din atmosferă în masa probei [38 g, 118, 203].

O mare influenţă asupra efectelor termice, pe lîngă atmosfera din cuptor, o au şi gazele formate în urma descompunerii termice, mărind presiunea interioară, care creşte odată cu temperatura şi atrage după sine o scădere sensibilă a vitezei de reacţie, adică o stagnare a descompunerii.

Atmosfera dinamică este mult mai uşor de controlat şi totodată asigură îndepărtarea produşilor formaţi în urma reacţiilor de descompunere.

Trebuie menţionat că, deşi presiunea din cuptor poate fi menţinută constantă, în interiorul probei se va crea întotdeauna un gradient de presiune.

d) Materialele folosite la construirea *locaşurilor de probă* sînt fie metalice (Al, Ni, Pt şi aliaje, Ag, Cu, W, oţel inoxidabil), fie ceramice sau alte materiale (Al_2O_3, ZrO_2, sticlă Wycor, cuarţ, grafit, nitrură de bor [204]).

Locaşurile metalice sînt mai frecvent utilizate deoarece sînt mai uşor de confecţionat, nu sînt poroase, iar cu ajutorul lor se obţin linii de bază bune în DTA. Datorită conductivităţii termice mari şi transferului rapid de căldură, ele prezintă însă dezavantajul că efectele termice înregistrate vor fi mai mici. De asemenea, locaşurile metalice pot avea uneori efecte catalitice asupra descompunerii termice [205]. Locaşurile ceramice, din contră, dau efecte termice mai mari pentru aceeaşi cantitate de probă din cauza conductivităţii termice mai mici. Structura lor poroasă poate însă influenţa asupra efectelor termice, iar obţinerea unor linii de bază bune în DTA este dificilă. Ele prezintă avantajul unei bune rezoluţii pentru efecte endoterme, în timp ce acelea metalice permit o separare bună a efectelor exoterme.

Forma locaşului probei are o influenţă hotărîtoare asupra înregistrărilor. Din punctul de vedere al conducţiei, pentru DTA cele mai indicat ar fi un locaş cu geometrie sferică, dar el este foarte greu de realizat [204a, 207]. În termogravimetrie, în schimb, pentru a reduce ponderea proceselor de difuzie, proba trebuie să fie cît mai fin dispersată în locaşuri cu mai

Scanned with OKEN Scanner

multe platane suprapuse (fig. IV.12e) [206]. Dacă locaşul probei are pereţii înalţi şi este îngust, iar materialul impermeabil, atunci reacţiile de oxidare vor fi inhibate, iar reacţiile de descompunere vor prezenta vîrfuri mai mici.

Pentru obţinerea unor rezultate bune, se recomandă ca lungimea locaşului să fie de 3/2 ori diametrul lui. În ultima vreme se folosesc şi locaşuri sub formă de trunchi de con ce permit o centrare bună şi un contact intim între sudura termocuplului şi probă, astfel că ele satisfac mai bine cerinţele unor analize complexe [208].

e) Masa minimă de substanţă supusă transformării depinde de *sensibilitatea mecanismului de înregistrare*. Totuşi sub o anumită limită, specifică fiecărui aparat, apar zgomote mari de fond ce denaturează linia de bază.

f) *Termocuplele* ideale sînt cele din metale nobile rezistente la atacul termic şi chimic, avînd deci o durată de funcţionare mai mare decît cele confecţionate din metale obişnuite. De obicei ele se aleg în funcţie de regiunea de temperatură de studiat.

Cel mai corect este ca termocuplul să fie introdus în centrul probei de cercetat. Dacă se măsoară temperatura cuptorului, atunci apar erori mari în evaluarea temperaturilor caracteristice diferitelor transformări. În majoritatea cazurilor, variaţiile temperaturii probei depind de efectele termice şi nu de temperatura cuptorului sau a materialului de referinţă, astfel că temperatura reală a unui proces oarecare se determină precis numai atunci cînd se măsoară temperatura în proba de cercetat [209].

g) *Acoperirea probei* poate avea o influenţă considerabilă atît asupra reacţiilor însoţite de pierderi în greutate (deshidratări, descompuneri), cît şi asupra reacţiilor ce au loc cu creşterea greutăţii probei (procese de oxidare) încetinind în general desfăşurarea acestora.

IV.5.2. Caracteristicile probei

a) *Cantitatea de probă* luată în lucru este de obicei determinată de sensibilitatea aparaturii şi de intensitatea efectelor termice care au loc în substanţa de cercetat. Dacă în DTA este recomandată utilizarea unor cantităţi mai mari de probă, mai ales în studiul tranziţiilor de ordinul II, în termogravimetrie şi metodele bazate pe măsurarea şi analiza produşilor volatili, se preferă cantităţi de probă mai mici şi depuse în straturi subţiri, pentru a facilita punerea în evidenţă a etapelor de reacţie determinante de viteză şi pentru a înlătura posibilitatea ca acestea să fie mascate de etapele determinante de difuzie (eliminarea produşilor volatili rezultaţi din reacţie [118 b, 159, 210]). În studiul polimerilor este preferabil să se lucreze cu filme foarte subţiri deoarece cu creşterea grosimii filmului scade viteza de pierdere în greutate.

b) Oscilaţiile în *densitate* sau *gradul de tasare* al probei sînt cauzele cele mai obişnuite ale devierilor liniei de zero în DTA. O tasare bună asigură obţinerea unor efecte termice pronunţate, a unei linii de bază orizontale şi a unui gradient uniform de temperatură. Pentru mărirea reproductibilităţii înregistrărilor DTA se impune o tasare constantă, construindu-se în acest scop anexe speciale [211]. În TG, în schimb, se recomandă utilizarea unor probe afînate.

Scanned with OKEN Scanner

c) Influenţa *mărimii particulelor* este legată de natura probei şi a transformărilor termice care au loc. În general, picurile DTA devin asimetrice dacă diametrul particulelor este mai mic de 2 mμ. Experimental s-a constatat că în cazul determinărilor termice, atît temperatura de descompunere, cît şi suprafeţele vîrfurilor DTA sînt mai mici, cu cît gradul de mojarare este mai fin deoarece creşte numărul centrilor activi, micşorîndu-se aparent stabilitatea termică [212]. În cazul reacţiilor de oxidare în schimb, s-a observat că cu cît granulaţia este mai mare, cu atît oxidarea decurge într-un interval mai mic de temperatură deoarece în spaţiul dintre granule rămîne aer care facilitează oxidarea. Mărimea variabilă a particulelor poate duce la schimbări importante în procesele de difuzie, oglindite mai ales în valorile parametrilor cinetici.

d) Cu cît *conductivitatea termică* a probei este mai mare, cu atît temperatura probei va fi mai apropiată de temperatura cuptorului, dar suprafeţele vîrfurilor DTA vor fi mai mici.

e) *Solubilitatea gazelor* produse de reacţie sau din atmosfera cuptorului nu numai că poate duce la înregistrări eronate ale variaţiei greutăţii, dar poate determina şi inhibarea reacţiei [208]. Efectele se diminuează în TG prin folosirea de creuzete deschise şi straturi subţiri de substanţă. În DTA, gazele solubilizate, cu conductivitate termică mare, măresc suprafaţa vîrfului, iar cele cu conductivitate mică o micşorează [214].

f) *Pretratamentele termice şi mecanice*, precum şi *provenienţa probei* pot influenţa asupra stabilităţii termice, asupra gradului de cristalinitate, iar impurităţile, eventual prezente, vor afecta atît transformările fizice, cît şi reacţiile chimice prin formarea de defecte cristaline sau acţionînd ca activatori sau inhibitori ai reacţiei [58 a]. Probele polimere (ex. polietilena) tratate termic sau îngheţate dau curbe DTA sau TG complet diferite datorită modificării morfologiei şi a gradului de cristalinitate.

g) *Materialul de referinţă* cel mai frecvent utilizat în DTA este Al_2O_3 calcinat peste 1400°C. De multe ori însă caracteristicile termice ale acestui material nu corespund cu cele ale probei şi atunci trebuie căutate sau alte materiale, sau se diluează proba cu materialul de referinţă pentru a reduce diferenţele dintre caracteristicile lor termice, îmbunătăţindu-se prin aceasta considerabil orizontalitatea liniei de zero,

Gradul de diluţie va influenţa însă asupra mărimii suprafeţei DTA [215] şi asupra transferului de căldură, iar pentru reducerea erorilor se recomandă utilizarea unui termocuplu diferenţial dublu [84, 197], primul fiind aşezat în centrul probei şi al materialului de referinţă, iar cel de-al doilea la pereţii creuzetelor. În unele cazuri, cînd masa de substanţă nu scade mult în cursul transformărilor,se poate utiliza ca material de referinţă proba calcinată la o temperatură mai ridicată decît cea la care are loc transformarea.

h) *Efecte termice* prea pronunţate pot determina variaţii ale vitezei de încălzire, mai ales în domeniul vitezei maxime de transformare. Uneori, variaţiile depăşesc 10—20°C, ducînd la erori mari în evaluarea vitezelor de reacţie din curbele TG.

i) Discutarea influenţei *masei molare* asupra aspectului curbelor DTA şi TG are sens numai în cazul substanţelor macromoleculare [58 b]. Ea se manifestă mai ales prin variaţii ale temperaturilor specifice şi ale valorilor parametrilor cinetici ai reacţiilor de descompunere.

Datorită influenţei unui număr atît de mare de factori asupra rezultatelor metodelor termice de analiză este foarte dificil să se compare datele

Scanned with OKEN Scanner

obţinute cu aparate diferite şi în laboratoare diferite. Luînd însă în discuţie erorile şi modificările survenite, datorate celor două grupe de factori, s-a ajuns la concluzia că cel mai greu de reprodus sînt : granulaţia, gradul de tasare, solubilitatea gazelor eliminate din probă, curenţii de convecţie ai cuptorului şi efectele electrostatice.

IV.6. Erori posibile în termogravimetrie

Atît modificările în greutate, cît şi în temperatura probei pot fi afectate în determinările TG de un număr mare de erori dintre care amintim [216] : circulaţia aerului în locaşul probei, curenţii de convecţie şi turbulenţi din cuptor, efectele de inducţie ale cuptorului, fluctuaţiile întîmplătoare în mecanismul de înregistrare al balanţei, efectele electrostatice ale mecanismului balanţei, mediul înconjurător al termobalanţei, condensarea produşilor de reacţie volatili, pe suportul probei, măsurarea şi calibrarea temperaturii, calibrarea balanţei înregistratoare şi modificările în greutate ale creuzetului cu temperatura, reacţiile posibile dintre probă şi materialul locaşului, fluctuaţiile de temperatură, efectele de transfer la termogravimetria în vid etc.

Efectul circulaţiei aerului în locaşul probei a fost discutat de Wiedemann [112] şi se explică prin faptul că densitatea produşilor volatili descreşte cu temperatura.

Schimbarea în greutate cu temperatura a creuzetului este dependentă de materialul şi volumul acestuia, de regiunea de temperatură şi viteza de încălzire [217]. De obicei se înregistrează o creştere în greutate mai mare în cazul creuzetelor de porţelan, decît a celor din platină [119 c, 218], iar sub presiune, schimbările sînt şi mai mari [128 a]. Pentru micşorarea variaţiilor în greutate ale creuzetului se recomandă utilizarea unor curbe de corecţie. Corecţiile sînt foarte importante mai ales în cazul microbalanţelor.

Variaţii în greutatea probei (Δw) cu temperatura se pot datora şi modificării densităţii atmosferei cuptorului (ρ)(N_2, H_2, aer), fiind propuse diferite relaţii de corecţie [218, 219], dintre care amintim expresia [220] :

$$\Delta w = V\rho\left(1 - \frac{273}{T}\right) \qquad \text{(IV.10)}$$

Totuşi, procedeul cel mai corect este de a construi o curbă de calibrare în condiţiile de lucru.

Curenţii de convecţie duc la erori ce depind de forma locaşului şi natura atmosferei dinamice [202].

Condensarea produşilor volatili pe suportul probei conduce la rezultate false, condensul depus la temperaturi joase volatilizîndu-se la temperaturi mai ridicate. Efectul creşte cu mărirea debitului gazului, produsele fiind împinse în jos [221]. Pentru aprecierea acestui efect, proba se cîntăreşte înainte şi după terminarea înregistrării.

La metodele EGD şi EGA o mare influenţă asupra aspectului curbelor o are geometria trapelor de captare a produşilor volatili, distanţa lor faţă de cuptor, cît şi distanţa dintre ele [159]. În cazul variantei cu condensare diferenţială aspectul curbelor corespunzătoare unor temperaturi

Scanned with OKEN Scanner

mai ridicate de condensare poate fi alterat de aşa-numitul „efect al vitezei limitatoare". Acesta apare atunci cînd unul din produşii condensaţi iniţial, datorită volatilităţii lui, poate trece în trapa următoare, în curba EGD apărînd un palier. Mărimea acestui efect depinde de distanţa dintre trape, micşorîndu-se odată cu creşterea acesteia.

IV.7. Standardizarea în prezentarea rezultatelor analizelor termice

Apariţia unui mare număr de aparate care diferă prin construcţie, mod de înregistrare, posibilităţi de variere a condiţiilor de lucru şi dependenţa datelor de parametrii instrumentali şi de caracteristicile probei, au dus la o mare diversitate a valorilor prezentate în literatură pentru caracteristicile termice ale substanţelor. Din această cauză comitetul de standardizare ICTA a recomandat că pentru orice curbă de analiză termică trebuie menţionate următoarele [222]:

1) pentru toate substanţele utilizate (probă, material de referinţă, diluent) se vor indica: denumirea, formula şi alte date referitoare la compoziţie;

2) se vor prezenta detalii asupra provenienţei, purităţii chimice şi pretratamentelor termice şi mecanice;

3) viteza medie de modificare a temperaturii în regiunea de transformare;

4) atmosfera înconjurătoare: presiune, compoziţie, puritate, dacă este statică, autogenerată sau dinamică, dacă gazul curge prin probă sau deasupra ei. În cazul cînd presiunea este diferită de cea atmosferică, se va specifica modul de măsurare;

5) geometria, dimensiunile şi materialul locaşului probei şi modul de introducere a probei;

6) scala abscisei (timp sau temperatură);

7) metodele de identificare a produşilor intermediari şi finali;

8) reproducerea fidelă a înregistrărilor originale, iar dacă este posibil se vor aduce dovezi suplimentare pentru fiecare efect termic.

Pentru rezultatele TG se vor specifica suplimentar:

a) tipul termobalanţei şi locul unde este plasată sudura caldă a termocuplului care măsoară temperatura probei;

b) greutatea iniţială a probei şi scala greutăţii (ordonata). Orice deviere de la modul de trasare prezentat în figurile II.1 şi II.2 va fi justificată;

c) în cazul utilizării tehnicii derivate, se vor indica metoda de obţinere a derivatei şi unităţile de pe ordonată.

Pentru DTA se mai recomandă următoarele:

a) greutatea probei; dacă a fost diluată — cantitatea de diluent;

b) descrierea amănunţită a geometriei, naturii şi poziţiei termocuplelor (diferenţial şi de măsurare a temperaturii);

c) ΔT situat deasupra liniei de bază va fi pozitiv şi dedesubt negativ; orice abatere de la această recomandare va fi clar descrisă.

Tehnicile EGD şi EGA vor fi însoţite pe lîngă cele expuse de următoarele precizări [223]:

a) descrierea amănunţită a naturii mediului înconjurător în cursul reacţiei;

Scanned with OKEN Scanner

b) viteza curentului, volumul total al atmosferei înconjurătoare, construcţia şi temperatura sistemului dintre probă şi detector, împreună cu timpul de răspuns al sistemului;

c) dependenţa între mărimea semnalului înregistratorului şi concentraţia produsului;

d) reprezentarea ordonatei se va face în termeni cît mai specifici. În general, cînd se măsoară concentraţia produsului volatil ea se va trasa crescînd în sus, iar cînd se măsoară densitatea se va trasa crescînd în jos.

BIBLIOGRAFIE

1. H. Le Châtelier, *Bull. Soc. France Mineral.*, **10**, 203 (1887).
2a. H.E. Ashley, *Ind. Eng. Chem.*, **3**, 91 (1911).
b. R. Wholin, *Sprechsaal*, **46**, 746, 767, 781 (1913).
c. R. Ricke, *Sprechsaal*, **44**, 637 (1911).
d. H. Wallach, *Compt. rend.*, **157**, 48 (1913).
e. J. W. Mellor, A. D. Holdcraft, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **10**, 94 (1910—1911).
3. W.C. Roberts-Austen, *Proc. Inst. Mech. Engrs. (London) Metallographist*, **2**, 186 (1899).
4. B. Wunderlich, „Differential Thermal Analysis", în „Physical Methods of Chemistry", Editor A. Weissberger, B.W. Rossiter, John Wiley, New York, 1971, vol. 1, Partea V, cap. VIII.
5. N.S. Kurnakov, *Z. Anorg. Chem.*, **42**, 184 (1904).
6. G.K. Burgess, *Nat. Bur. Stand. (U.S) Bull.*, **5**, 199 (1908—1909).
7a. H.S. Houldsworth, J. W. Cobb, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **22**, 111 (1922—1923).
b. C.N. Fenner, *Amer. J. Sci.*, **36**, 331 (1913).
c. F.H. Norton, *J. Amer. Ceram. Soc.* **22**, 54 (1939).
d. R.C. Mackenzie, „Differential Thermal Analysis of Clays", Central Press, Aberdeen, Scotland, 1957.
e. L.G. Berg, „V vedenie v thermografiu", Izd. AN SSSR, Moskva, 1961.
f. D.N. Todor, „Analiza termică a mineralelor", Edit. tehnică, Bucureşti, 1972.
8. R.L. Stone, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **35**, 76 (1952).
9. H.J. Borchardt, F. Daniels, *J. Phys. Chem.*, **61**, 917 (1957); *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 41 (1957); *J. Chem. Educ.*, **33**, 103 (1956).
10. E.S. Watson, M. J. O'Neill, J. Justin, N. Brenner, *Analyt. Chem.*, **36**, 1233 (1964).
11. W.W. Wendlandt, „Thermal Methods of Analysis", Second Edition, John Wiley, New York, 1974.
12. R.M. Schulken, R.E. Roy, R. H. Cox, *J. Polym. Sci.*, **C-6**, 1725 (1964).
13. J.H. Maycock, *Thermochim. Acta*, **1**, 389 (1970).
14. P.D. Garn, *J. Therm. Anal.*, **7**, 593 (1975).
15. P.D. Garn, *Analyt. Chem.*, **37**, 77 (1965).
16. R.L. Bohon, *Analyt. Chem.*, **35**, 1845 (1963).
17a. C. Mazieres, *Analyt. Chem.*, **36**, 602 (1964).
b. B. Miller, *Thermochim. Acta*, **2**, 225 (1971).
18a. J.L. Kulp, P.F. Kerr, *Science*, **105**, 413 (1947); *Amer. Mineralogist*, **33**, 387 (1948).
b. P.B. Cox, F. J. McGlynn, *Analyt. Chem.*, **29**, 960 (1957).
19a. H.G. Wiedemann, *Z. Analyt. Chem.* **220**, 1 (1966).
b. T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 2071 (1966).
c. T. Ozawa, H. Isozaki, A. Negishi, *Thermochim. Acta*, **1**, 545 (1970).
d. T. Ozawa, M. Momoto, H. Isozaki, *Bull. Soc. Chem., Japan*, **40**, 1583 (1967).

194. M. Soustelle, R. Lalauze, A. Souchon, 25e Reunion de la Societé de Chimie Physique, Dijon, Juillet 1974.
195a. L.A. Boim, R.L. Magunov, V.S. Krilov. V.D. Kozlov, V. Ya. Svartman, *Zhur. Fiz. Khim*, **45**, 1853 (1971).
b. G. Blanderet, J.L. Detherm, J. P. Peron, *Chim. Analyt (Paris)*, **50**, 1358 (1968).
196. W.W.Wendlandt, *J. Chem. Educ.*, **49**, A623, A671 (1972).
197a. P.J.Arens, "A Study on the Differential Thermal Analysis of Clays and Clay Minerals", Wegeningen, 1951, Netherlands.
b. M. Harmerling, C. Duval, *Microchim. Acta*, **1**, 17 (1967).
198. E.L. Simons, A.E. Newkirk, *Talanta*, **2**, 549 (1964).
199. A.M. Wittles, *Amer. Mineralogist*, **36**, 760 (1951).
200. R.C. Mackenzie, K.R. Farguharson, "Standardization of DTA Technique", CR XIX, Congr. Geol. Int. Alger., **18**, 183 (1952).
201. T. Ozawa, *J. Therm. Anal.*, **9**, 247 (1976).
202. H. Haladjan, M. Carponi, *Bull. Soc. Chim. France*, **1956**, 1879.
203. H.L. Friedman, *Analyt. Chem.*, **37**, 768 (1965).
204a. P. Bayliss, S. St. J. Warne, *Amer. Mineralogist*, **47**, 775 (1962).
b. J. Gerard-Hirne, C. Lamy, *Bull. Soc., Chim. France Ceram.*, **1951**, 26.
c. R.C. Mackenzie, *Nature*, **174**, 688 (1954).
d. L.H. Gal'perin, *Zhur. Fiz. Khim.* **36**, 1244 (1962).
205. M. Ramakrishna Udupa, S. Aravamundan, *Current. Sci.*, **39**, 206 (1970).
206a. J. Sestak, *Talanta*, **13**, 567 (1966); *Silikaty*, **5**, 68(1861).
b. H.G. Mc Adie, *Analyt. Chem.*, **35**, 1840 (1963).
c. M.A. Dudley, D. A. Smith, *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 445 (1967).
207. H. Lehmann, S.S. Das, H.H. Paetsch, *Keram. Rundschau*, **1954**, 1.
208a. L. Erdey, F. Paulik, J. Paulik, *Analyt. Chem. Acta*, **34**, 419 (1966).
b Z. Jaques, F.R. Sheyrova, *Bull. Soc. Chim. France*, **1951**, 1061.
c. G. Guichon, *Analyt. Chem.*, **33**, 1124 (1961).
209. A. Gäumann, J. Oswald, *Chim*, **21**, 421 (1967).
210. R.M. Gruver, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **31**, 323 (1948).
211a. W.H. Flank, *J. Therm. Anal.*, **3**, 73 (1971)
b. I. Barshad, *Amer. Mineralogist*, **37**, 667 (1952).
212. A. Guyot, M. Bert, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2923 (1975).
213. J. Sestak, *Talanta*, **11**, 567 (1966).
214. L.G. Berg, V. P. Egunov, A.D. Kiyaev, *J. Therm. Anal.*, **7**, 11 (1975).
215. J.M. Craido, J. M. Trillo, *J. Therm. Anal.*, **9**, 3(1976).
216. L. Cahn. H. R. Schultz, „Vacuum Microbalance Techniques", K.W. Behrndt, Plenum Press, New York, 1963, vol. 3, p. 29.
217. E.L. Simons, A.E. Newkirk, I. Aliferis, *Analyt. Chem.*, **29**, 48 (1957).
218. C. Mielens, N.C. Schieltz, M.E. King, „Clays and Clay Minerals", NAS-NRC, Wash., Pub., **327**, 1954, p. 289—296.
219. H. Peters, H.G. Wiedemann, *Z. Anorg. Chem.*, **300**, 142 (1959); **306**, 84 (1960).
220. F. Claisse, F. East, F. Abesque, Dept. Mines Province of Quebec Rept., P.R. 305 (1954).
221. J.R. Soulen, J. Mackrin, *Analyt. Chem.* **33**, 1909 (1961).
222a. A.E. Newkirk, E.L. Simons, *Talanta*, **10**, 1199 (1963).
b. H.G. Mc Adie, *Analyt Chem.*, **39**, 543 (1967).
223. H.G. Mc. Adie, *Analyt. Chem.*, **44**, 640 (1972).

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul V

APLICAŢII ALE METODELOR TERMIC-DINAMICE LA STUDIUL POLIMERILOR

V.1. Aplicaţii ale analizei termice diferenţiale şi ale calorimetriei diferenţiale în studiul polimerilor

Metodele DTA şi CD sînt frecvent utilizate pentru caracterizarea termică a polimerilor deoarece cu ajutorul lor poate fi detectat orice fenomen care se produce cu un schimb în capacitatea calorică sau conţinutul caloric al probei.

— Poziţia, forma şi numărul vîrfurilor din curbele DTA şi CD pot fi utilizate pentru analize calitative.

— Aria vîrfurilor se poate folosi pentru evaluări termochimice şi/sau pentru determinarea cantităţii de substanţă ce suferă transformări fizice sau chimice.

— Forma şi înălţimea vîrfurilor sînt dependente de cinetica transformărilor, astfel că se pot utiliza şi pentru urmărirea acesteia.

În tabelul V.1 sînt sumarizate transformările fizice şi chimice care pot fi studiate prin cele două tehnici împreună cu sensul schimbului caloric [1].

În caracterizarea polimerilor amorfi, cristalini sau amorfo-cristalini, aceste metode oferă următoarele posibilităţi de studii [2—9]:

1) caracterizarea probelor polimere (identificare şi analiză cantitativă a amestecurilor). Menţionăm că DTA a fost inclusă în metodele standard de caracterizare a polimerilor în anul 1965 [10];

2) determinarea domeniilor de temperatură pentru tranziţiile fizice (T_g, pretopire, T_t, T_c, $T_{\text{crisalizare la rece}}$) şi pentru transformările chimice;

3) măsurători termochimice: evaluarea entalpiei, entropiei şi capacităţilor calorice;

4) determinarea cristalinităţii şi a orientării, respectiv modificarea acestora cu temperatura;

5) evaluarea energiilor libere superficiale;

6) studiul morfologiei diferiţilor polimeri;

7) studiul cineticii de cristalizare şi al reacţiilor de degradare;

8) studiul reacţiilor de polimerizare, reticulare, vulcanizare etc.;

9) determinarea stabilităţii termice, a limitelor de inflamabilitate, a comportării la combustie etc.;

10) studiul solubilităţii polimerilor.

Cu toată această largă aplicabilitate a metodelor termice, trebuie menţionat că polimerii se prezintă ca substanţe dificil de studiat deoarece

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL V.1

Fenomenele fizice şi chimice detectabile prin DTA şi CD şi caracterul acestora

Fenomen	Schimb caloric	
	endoterm	exoterm
Fizice		
Tranziţii cristaline	+	+
Topire	+	
Cristalizare		+
Vaporizare	+	
Sublimare	+	
Adsorbţie		+
Desorbţie	+	
Absorbţie	+	
Tranziţie punct Curie	+	
Tranziţie sticloasă (vitrifiere)	nu există vîrf, numai o modificare a liniei de bază	
Tranziţie în capacitatea calorică	" —"— "— —"—	
Chimice		
Chemosorbţie		+
Solvatare	+	+
Deshidratare	+	
Descompunere	+	(+)
Degradarea oxidativă		+
Oxidare		+
Reducere	+	
Reacţii redox	+	+
Reacţii în stare solidă	+	+
Combustie		+
Polimerizare		+
Întărire — vulcanizare		+
Reacţii catalitice		+

sînt conductori termici răi, se compactează greu şi se pot oxida sau descompune relativ uşor. Din aceste motive se pot întîlni fenomene neobişnuite ca : ireversibilitatea transformărilor, variaţii surprinzătoare ale mărimilor în regiuni diferite de cele de tranziţie şi reproductibilitatea destul de proastă a determinărilor. Unele din dificultăţi se pot elimina prin pretratamente termice adecvate, care constau în încălzirea materialelor utilizate la temperaturi suficient de ridicate şi răcirea lor lentă, cu o viteză controlată [2].

Pretratamentul termic are o mare influenţă asupra aspectului curbelor DTA şi CD, deoarece el determină morfologia polimerilor.

Pentru a obţine rezultate comparabile în studiul comportării termice a unei probe polimere, folosind aparate sau metode termice diferite, nu este suficient să se creeze aceleaşi condiţii pentru analiza termică propriu-zisă, ci este necesar ca în primul rînd, probele să fie supuse şi aceloraşi pretratamente termice şi mecanice.

V.1.1. Analiza calitativă şi cantitativă a polimerilor, copolimerilor şi materialelor polimere prin DTA şi CD

V.1.1.1. Analiza calitativă

Datorită multitudinii fenomenelor ce pot fi detectate prin DTA, metoda a mai fost denumită şi „spectrometrie termică", curbele înregistrate în condiţii standardizate (aceeaşi viteză de încălzire, temperatură de start, atmosferă din cuptor etc.) putînd fi utilizate pentru identificarea diferiţilor compuşi chimici. Calorimetria diferenţială oferă aceleaşi posibilităţi ca DTA şi totodată are unele avantaje, printre care se pot cita: curbele sînt mai puţin afectate de forma probei, mărimea particulelor şi densitatea de împachetare, controlul temperaturii este mult mai riguros, linia de bază se poate menţine mai bine, iar precizia şi sensibilitatea sînt considerabil îmbunătăţite.

Pînă în prezent se cunosc trei cataloage conţinînd curbe DTA şi TG şi anume: Sadtler Research Laboratories Collection (înregistrări efectuate cu aparatul Du Pont Model 900), colecţia de curbe DTA, TG şi DTG editată de Lipaty [11] (înregistrări efectuate cu aparatul Derivatograph, MOM Budapesta) şi o colecţie de cartele perforate, editată de Mackenzie (SCIFAX Differential Thermal Analysis Data Index).

Pentru substanţele macromoleculare se mai pot cita curbele DTA ale diferitelor fibre textile, publicate de Schwenker [12], şi ale altor materiale polimere, prezentate de Sircar şi Lamond [13]. Cîteva curbe specifice pentru unii polimeri şi copolimeri sînt prezentate în figura V.1.

Condiţiile în care s-au efectuat aceste înregistrări au fost: $\beta = 10°C/min$; 3—15 mg pentru înregistrarea în atmosferă inertă şi 0,2—1 mg pentru atmosferă oxidantă; domeniul de temperatură 0—500°C; debitul gazului 0,2 l/min.

Forma şi mărimea vîrfurilor evidenţiază modul în care decurg diferitele fenomene, iar poziţia de-a lungul axei temperaturii indică stabilitatea diferitelor stări fizice sau chimice.

Identificarea polimerilor se realizează prin compararea curbelor experimentale cu cele catalogate, de tipul celor prezentate mai sus şi pentru care s-a încercat şi atribuirea fiecărui vîrf în parte [13, 14]. În cadrul unei clase de polimeri se alege întotdeauna o probă de referinţă.

V.1.1.2. Analiza cantitativă

Identificarea şi determinarea cantităţii componenţilor dintr-un sistem complex (amestecuri: polimer-plastifiant, polimer-umplutură, polimer-polimer sau copolimeri bloc, grefaţi, statistici) pot fi realizate prin studiul vitrifierii [15], cristalizării sau topirii, degradării etc., deci în domeniile cele mai diferite de temperatură. Acest gen de studii este posibil numai în cazul cînd componenţii manifestă o comportare complet independentă, adică atunci cînd nu prezintă nici măcar o compatibilitate limitată (solubilitate parţială). Cantitatea procentuală dintr-un component

Scanned with OKEN Scanner

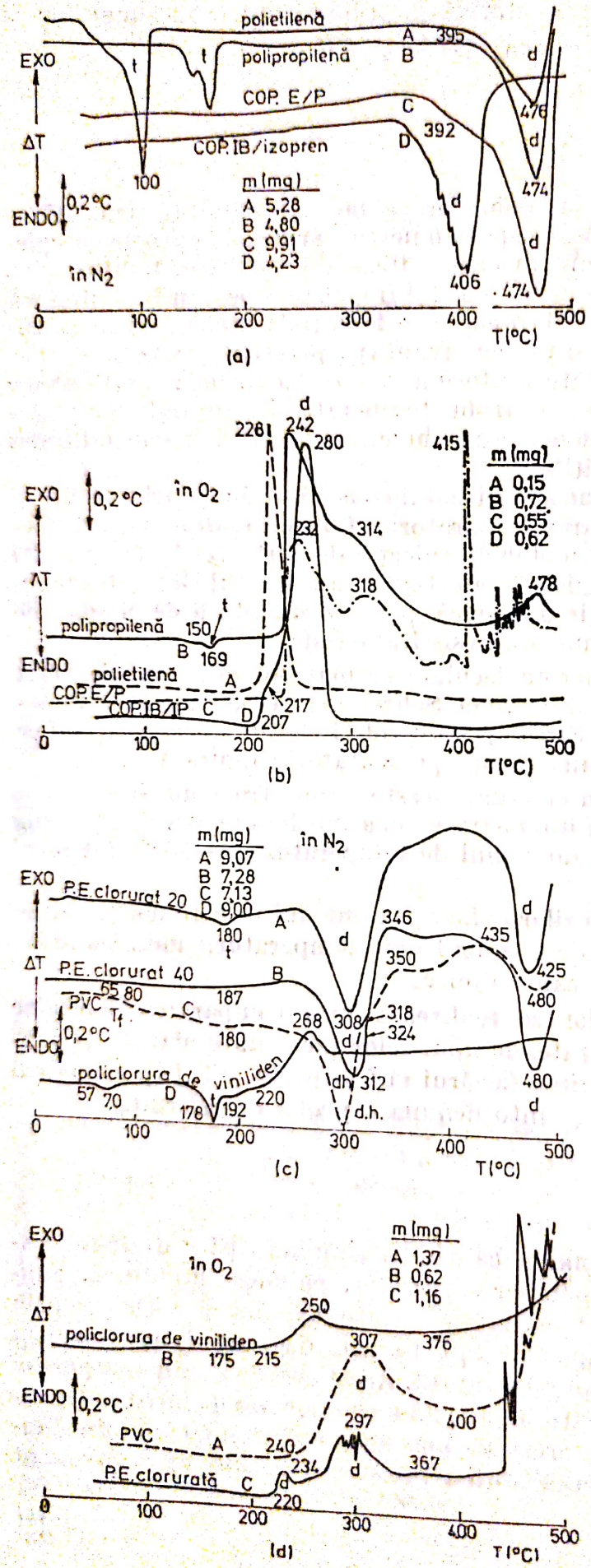


Fig. V.1. — Curbe DTA în azot şi oxigen pentru cîţiva polimeri şi copolimeri [13]. t_f — tranziţie în stare solidă, t — topire, d — descompunere, dh — dehidroclorurare.

poate fi evaluată din relația:

$$\% \text{ component } i = \frac{\text{aria corespunzătoare componentului } i}{\text{suma ariilor}} \quad (V.1)$$

care este însă valabilă numai pentru regiuni apropiate de temperatură. În alte situații este necesară calibrarea ariilor pentru evaluarea efectelor termice. Întrucît aspectul curbelor DTA și CD este puternic influențat de solubilitatea mutuală a componenților existenți în probă, ele pot fi folosite și pentru studiul compatibilității amestecurilor fizice [16] și al copolimerilor [17].

Specificitatea mare a metodelor DTA în analiza sistemelor polimere este ilustrată în figura V.2, unde este redată curba DTA în regiunea de

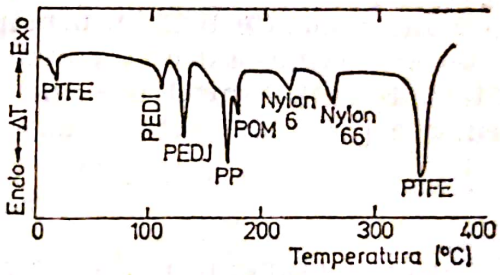


Fig. V.2. — Curba DTA a unui amestec de polimeri constituit din șapte componenți [18].

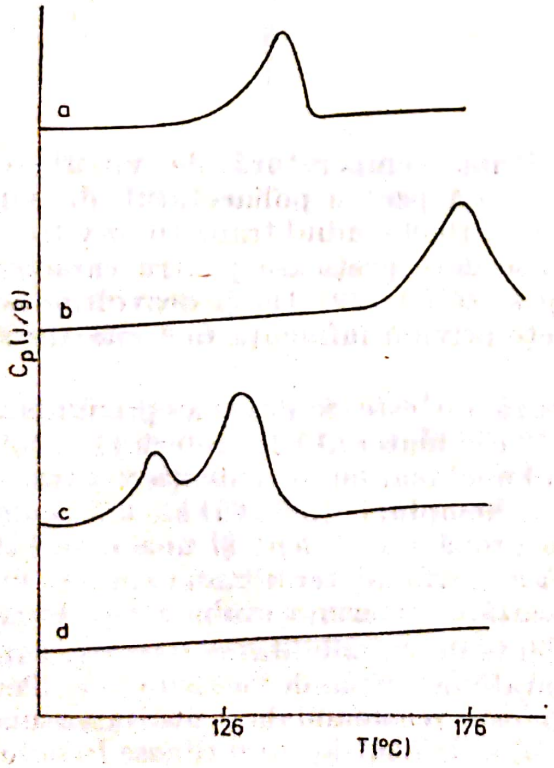


Fig. V.3. — Curbele CD de topire pentru: a—PE, b—PP izotactică, c — PP sindiotactică și d — PP atactică [19].

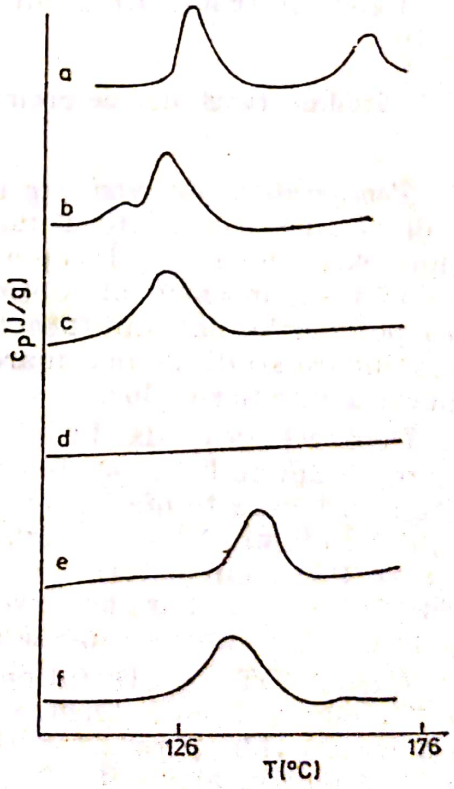


Fig. V.4. — Curbe CD pentru: a — copolimeri bloc E-P izotactică, b — sindiotactică și c — atactică; d — copolimer statistic E-P atactică, izotactică sau sindiotactică, precum și copolimer alternant E-P atactică; e — copolimeri alternanți E-P izotactică; f — sindiotactică [19].

topire pentru un amestec format din şapte polimeri comerciali, pentru PTFE apărînd două picuri.

Pentru obţinerea unor informaţii asupra structurii polimerilor şi mai ales a copolimerilor, metodele DTA şi CD trebuie cuplate cu alte tehnici ca : spectroscopie IR, RMN, studii cu atomi marcaţi, cu ajutorul cărora se stabilesc curbe etalon.

În figura V. 3 [19] sînt redate curbele CD caracteristice topirii PE şi PP cu diferite grade de izotacticitate, iar în figura V.4, curbele corespunzătoare copolimerilor bloc şi statistici etilenă-propilenă [19].

Specificitatea aspectului curbelor (mărimea, poziţia şi forma vîrfului de topire) este o dovadă clară a posibilităţilor oferite de această tehnică.

Există un număr foarte mare de lucrări care au drept scop caracterizarea comportării termice generale a unor clase de polimeri prin DTA cuplată uneori cu alte tehnici, urmărindu-se totodată influenţa tratamentelor termice şi mecanice şi a modificărilor chimice [13, 20, 23, 24, 27, 28, 31], influenţa cantităţilor mici de comonomer [21, 25, 29, 30] sau ingrediente [26], comportarea amestecurilor de polimeri [22, 25] etc.

V.1.2. Studiul domeniilor de temperatură corespunzătoare tranziţiilor fizice şi reacţiilor chimice

V.1.2.1. Studiul tranziţiilor de ordinul II

Temperatura de vitrifiere (T_g). Prima temperatură de vitrifiere a fost determinată cu ajutorul metodei DTA pentru poliacetatul de vinil în anul 1957 (28°C) [32]. Începînd cu anul 1959 studiul tranziţiilor vitroase prin DTA s-a intensificat, obţinîndu-se date preţioase pentru caracterizarea polimerilor naturali [28c, 33] şi sintetici [29, 34] şi dezvoltîndu-se în continuare studii de mai mare fineţe privind influenţa tacticităţii [35] şi cinetica vitrifierii [36].

Deoarece deviaţia liniei de bază nu este totdeauna pronunţată, este recomandabil să se folosească ca material de referinţă proba răcită brusc, aceasta oferind avantajul unei mai bune evidenţieri a tranziţiei [37]. În figura V. 5, se prezintă, de exemplu, curbele CD ale unui copolimer al PVC, înregistrate pentru o probă răcită lent şi una îngheţată rapid [38]. Proba răcită lent prezintă un vîrf endoterm mic, care iese mai bine în evidenţă atunci cînd se utilizează ca referinţă proba răcită brusc.

Curbele DTA şi CD sînt dependente de difuzibilitatea termică, valorile T_g evaluate fiind puternic influenţate de viteza de încălzire [39]. Pentru o bună evidenţiere a tranziţiilor este recomandabilă utilizarea unei viteze mari de încălzire, de 10—20°C/min. Dificultăţi se întîlnesc în determinarea T_g a polimerilor rigizi, în aceste cazuri putîndu-se proceda fie la mărirea sensibilităţii prin utilizarea curbei derivate [40], fie la cuplarea curbei DTA cu alte tehnici.

Tranziţia vitroasă fiind un fenomen de neechilibru şi deci puternic dependent de timp, este influenţată de condiţiile tratamentului termic (temperatura şi timpul de tratament termic [38, 41] (fig. V. 6).

Scanned with OKEN Scanner

În cazul polimerilor amorfo-cristalini, care prezintă două sau mai multe temperaturi de vitrifiere, tratamentul termic duce la modificarea acestora, putîndu-se chiar confunda la timpi şi temperaturi mari ale tratamentului termic [42].

În afara vitezei de încălzire şi a tratamentului termic, valorile T_g sînt de asemenea influenţate de tratamentele mecanice [43], masa molară [33, 44], procedeul de polimerizare şi stereoregularitate, conţinutul de substanţă cu moleculă mică (monomer rezidual, plastifiant [45] şi alte ingrediente [46]), care condiţionează modificări în mobilitatea catenei. Determinări T_g prin DTA au fost efectuate pentru : PMMA de diferite

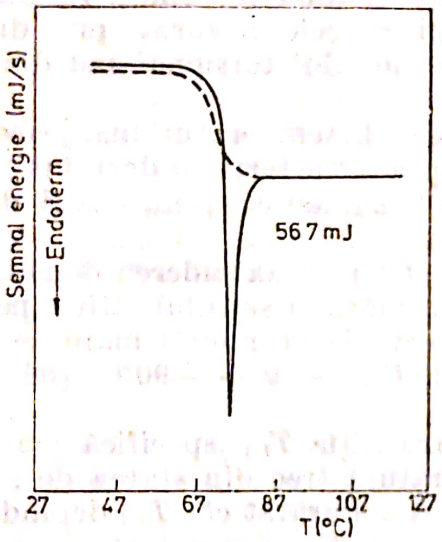


Fig. V.5 — Curbe CD pentru un copolimer al PVC răcit brusc (- - -) şi lent (—), înregistrate faţă de Al_2O_3 ca referinţă.

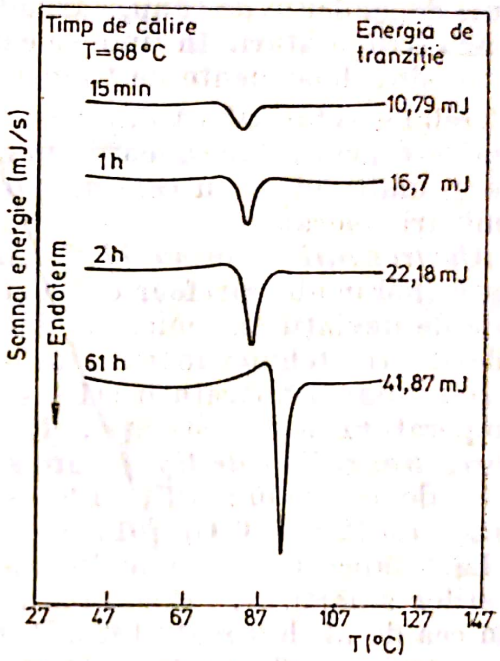


Fig. V.6. — Curbe CD ale PVC tratată termic perioade de timp diferite [38]

tacticităţi [46], PS [34], PVC [38], PAN [34, 47] care prezintă tranziţii foarte neregulate şi greu detectabile, PP [48], PTFE [48], PVAc [32], polimeri siliconici [49] care prezintă cele mai joase temperaturi de vitrifiere, PET [43 b, 52], elastomeri poliuretanici [50, 55], policarbonaţi [51] şi poliamide [51].

Temperaturile de vitrifiere (ca şi cele de curgere) ale copolimerilor variază atît cu compoziţia chimică, cît şi cu distribuţia secvenţelor în copolimer, ceea ce permite diferenţierea diferitelor clase de copolimeri. Copolimerii bloc prezintă, ca şi amestecurile fizice, două temperaturi de tranziţie, aproximativ egale cu cele ale homopolimerilor, în timp ce polimerii statistici una singură, care scade odată cu creşterea conţinutului de comonomer (*S*/*p*-dimetil-aminostiren şi S/divinilpiridină [53], S/B [54], AN/α-MS [54], E/P [54] etc.).

O comportare deosebită arată copolimerii bloc poliuretanici, care prezintă trei regiuni de tranziţie (70—80 ; 145—160 şi 185°C). Acestea pot fi atribuite fie distrugerii diferitelor tipuri de legături de hidrogen şi rearanjărilor de microstructură, fie unor modificări morfologice [55].

Recent s-a demonstrat că ele apar datorită schimbărilor în microcristalinitate [56].

Copolimerii AN/B cu un conţinut mai mic de 30% AN [57] prezintă în regiunea de vitrifiere mai multe tranziţii, care sînt explicate prin incompatibilitatea speciilor copolimere de compoziţii diferite.

Apariţia tranziţiilor de vitrifiere multiple nu este o caracteristică exclusivă a copolimerilor, deoarece ele pot fi observate şi la homopolimeri cu diferite forme morfologice (Nylon 6) [58a], cu diferite grade de stereoregularitate (PP) [58b] sau datorită unor efecte de histerezis.

Diferenţierea între efectele de histerezis şi tranziţiile propriu-zise se face prin modificarea vitezelor de încălzire. Efectele de histerezis sînt puternic dependente de timp, variind atît mărimea efectului, cît şi poziţia sa pe axa temperaturii, în timp ce căldurile de tranziţie (de ordonare parţială) nu sînt dependente de timp [59].

Trebuie subliniat că datorită variaţiilor mici de volum, valorile T_g determinate prin DTA concordă mai puţin cu cele măsurate prin dilatometrie şi mulţumitor cu cele deduse din modulul torsional sau din alte determinări mecanice.

Alte tranziţii de ordinul II. Tranziţiile de la temperaturi mai joase sînt datorate unor modificări foarte mici în proprietăţile termice, deci sînt caracterizate de deviaţii mai mici ale liniei de bază, astfel că nu pot fi detectate decît prin tehnici foarte sensibile.

Dezvoltarea aparaturii DTA şi CD, atît prin extinderea domeniului de temperatură de investigaţie, cît şi prin mărirea sensibilităţii a permis *detectarea tranziţiilor de tip* γ, care se observă la un număr mare de polimeri ca de exemplu: PE(−120 → −130°C; −80 → −90°C) [60], PE clorurată (−120 → 0°C) [61] etc.

La temperaturi mai înalte apare tranziţia $T_{l,l}$,specifică mai ales polimerilor amorfi, care la această temperatură trec din starea de ,.fluid fix" în cea de „lichid real" [62]. Prin DTA s-a arătat că $T_{l,l}$ depinde de masa molară a polimerului într-un mod specific, dependent de natura polimerului [63, 64].

V.1.2.2. Studiul tranziţiilor de ordinul I

Topirea. Întrucît polimerii se topesc într-un interval relativ mare de temperatură, temperatura (respectiv punctul) de topire este considerată a fi temperatura cea mai ridicată, la care dispare cristalinitatea polimerilor [65].

În DTA şi CD topirea este evidenţiată de un vîrf endoterm, temperatura de topire, T_t, fiind situată între temperatura corespunzătoare sfîrşitului vîrfului şi punctului maxim (minimul vîrfului endoterm); cum practic această temperatură nu poate fi determinată cu suficientă precizie, obişnuit se consideră drept temperatură de topire, temperatura corespunzătoare maximului vîrfului (temperatura punctului *C* din fig. II.1) [65, 66].

Determinarea unei valori corecte pentru temperatura T_t nu este posibilă decît prin cuplarea DTA (sau CD) cu microscopia optică sau difracţia razelor X [1, 67].

Comportarea la topire a polimerilor este determinată de mai mulţi factori care pot fi grupaţi în: factori operaţionali, legaţi de modul de rea-

lizare al experimentelor termice (viteza de încălzire, masa probei, tratamentele termice şi mecanice) şi factori legaţi de structura intimă şi morfologia probei (structura chimică şi stereoregularitatea, masa molară, diferite adaosuri, cristalinitatea, modul de preparare şi condiţiile de cristalizare etc.).

Influenţa factorilor operaţionali. Vitezele de încălzire prea mari pot duce la apariţia unor fenomene de supraîncălzire, iar viteze mici la procese de reorganizare şi cristalizare secundară. Efectul vitezei de încălzire asupra comportării la topire a nylonului 6,6 [68] este ilustrat în figura V.7.

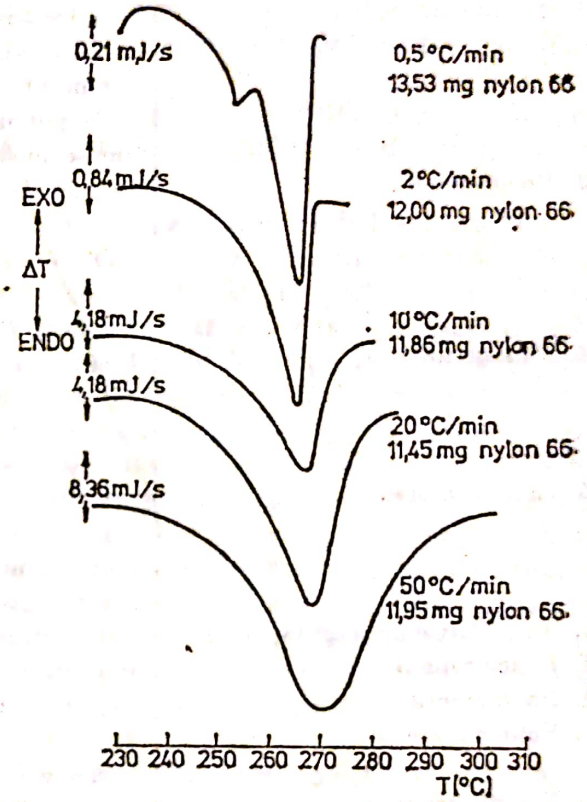


Fig. V.7. — Efectul vitezei de încălzire asupra comportării la topire a nylonului 6,6 [68 a].

Comportări similare au fost observate şi la PTFE [34], PET [69] etc. Se observă că vîrfurile se aplatizează odată cu creşterea vitezei de încălzire, determinările devenind mai puţin precise.

Cantităţi mari de probă determină, de asemenea, o lărgire a vîrfului de topire şi înrăutăţirea transferului de căldură.

Prin tratamente termice şi mecanice, polimerii amorfo-cristalini îşi pot modifica gradul de cristalinitate, orientarea, mărimea, perfecţiunea şi distribuţia cristalitelor. În regiunea de topire vor apărea fenomene de reorganizare şi pretopire, de aceea polimerii vor prezenta vîrfuri multiple de topire în curbele DTA şi CD, aşa cum s-a observat de exemplu la : poliamide [70, 81], PE [71], PP [71], PS izotactic [70, 72], poliesteri (PET [73] şi alţi poliesteri [74]) şi cauciucuri diferite [75]. Cauzele apariţiei vîrfurilor multiple de topire pentru unii polimeri studiaţi sînt analizate în tabelul V.2.

În cazul cînd nu apar fenomene multiple de tranziţie, efectul tratamentului termic se manifestă prin variaţii mari în aria vîrfului DTA. Cu cît răcirea este mai lentă, cu atît aria va fi mai mare, datorită creşterii

TABELUL V.2

Atribuirea vîrfurilor eudoterme DTA multiple

Proba	Atribuirea	Bibliografie
1. Dotriacontan	Tranziție de rotație înainte de topire	[76]
2. PE cristalizată sub presiune	Există cristale cu catenă pliată și cu catene extinse	[76]
PE	Diferite temperaturi de cristalizare; existența cristalelor formate prin nucleere omogenă sau eterogenă sau fracțiuni de polimer liniar și ramificat sau cu mase molare diferite	[77]
3. Polipropilenă	Regularitate diferită a catenelor polimere; forme diferite de orientare $T_t° = 220°C$, forma de temperatură înaltă; $T_t° = 185°C$, forma de temperatură joasă	[76, 78]
4. Polibutenă-1	Polimorfism. Transformarea modificațiilor în cursul analizei termice. Recristalizare fără schimbarea modificației cristaline (reorganizare)	[76 b]
5. *cis*-Poliizopren	Cristale lamelare sferolitice, grosimi lamelare și plane de cutare specifice. Raportul celor două forme depinde de condițiile de cristalizare	[79]
6. *trans*-Poliizopren (gutaperca)	Polimorfism; există două modificații	[76]
7. Policloropren	Recristalizare	[76]
8. PS izotactic	Topire parțială și recristalizare	[80]
9. Polioctadecenă	Topirea ramificațiilor și catenelor principale	[76]
10. Polimetilenoxid	Recristalizare	[76]
11. Polipropilenoxid	Descompunerea treptată a structurii cristaline. Diferențe de morfologie în limitele celulei elementare ca urmare a diferitelor condiții de cristalizare	[76]
12. Poli-ε-caprolactamă	Topire parțială și recristalizare	[81]
13. Nylon 6,6 fibră	Dezorientare înainte de topire	[76]
14. Poliuretani	Distribuție după mărimi a cristalitelor	[76]
	Cristale cu diferite grade de perfecțiune	
	Topirea diferitelor porțiuni începe cu cele flexibile ale macromoleculei	
	Ruperea legăturilor intermoleculare de diferite tipuri (Van der Waals și de hidrogen)	[82]
Polieteruretani	Ruperea legăturilor de hidrogen cu diferiți acceptori	[76]
Poliuretani ce conțin fluor	Două tipuri de structuri cu treceri spirală—zig-zag	
15. Polietilenadipat	Recristalizare	[76]

gradului de cristalinitate şi formării unor cristalite mai mari şi mai perfecte [83].

Pentru asigurarea reproductibilităţii şi înlăturarea efectelor datorate tratamentelor termice, proba trebuie topită în locaşul pentru probă al aparatului DTA sau CD la o temperatură superioară celei de topire, la care semenţine apoi 5—10 minute, iar în continuare se răceşte cu o viteză de răcire lentă, controlată pentru a se forma o morfologie reproductibilă [68, 84].

Pe baza datelor experimentale obţinute se poate recomanda pentru determinări precise ale temperaturii T_t, utilizarea următoarelor condiţii: $\beta_t \leqslant 2°C/min$; masa probei $\leqslant$ 10 mg şi eliminarea efectelor privind tratamentele termice, mecanice şi ale procedeului de preparare printr-o pretratare termică, controlată a probei.

Dacă se doreşte să se evidenţieze tranziţiile multiple de topire, atunci trebuie să se lucreze la viteze de încălzire suficient de mari, deoarece la viteze mici acestea se suprapun.

Mărimea vîrfurilor multiple de topire, mai ales vîrful situat la temperaturi joase, variază cu condiţiile de cristalizare, în timp ce acela de la temperaturi înalte depinde de condiţiile de încălzire [82]; ultimul este datorat topirii regiunilor cristaline formate chiar în cursul încălzirii [85].

Pentru timpi de cristalizare constanţi, diferenţa dintre temperaturile vîrfurilor multiple creşte cu temperatura de cristalizare, iar la temperatură de cristalizare constantă, diferenţa se măreşte odată cu timpul de cristalizare. Au fost găsite vîrfuri multiple chiar în cazul unor cristale unice: poliamide [86], PE [87] etc., aceasta explicîndu-se prin fenomenele de îngroşare a lamelelor şi de pretopire, începînd de la muchiile cristalului, urmate de reorganizare [88]. Prevenirea acestor fenomene se poate realiza prin reticularea regiunilor amorfe [89], prin diferite tratamente chimice [90] sau prin conducerea cristalizării la temperaturi apropiate de T_t° [91].

Pentru evaluarea temperaturii de topire s-a propus un procedeu de extrapolare din graficul valorilor T_t funcţie de rădăcina pătrată a vitezei de încălzire [92].

Utilizarea unor viteze mari de încălzire are avantajul, pe lîngă acela de a evidenţia fenomenele multiple de topire, de a oferi posibilitatea studierii topirii unor polimeri, ale căror T_t se află deasupra celei de descompunere termică (T_d) (PAN şi copolimeri [92 b, c]).

Tratamentele mecanice duc atît la mărirea cristalinităţii, cît şi la orientarea cristalitelor în direcţia tensionării, vîrfurile endoterme de topire mărindu-se odată cu intensificarea tensiunii mecanice. Unii polimeri cristalizează numai sub tensiune [93].

Influenţa structurii chimice, a stereoregularităţii şi a cristalinităţii polimerilor. Se ştie că pentru a cristaliza, un polimer trebuie să posede o structură foarte regulată. Polimerii cu grad mic de cristalinitate au vîrfuri de topire mai largi cu maxime nedefinite, în timp ce polimerii cu grad mare de cristalinitate prezintă vîrfuri bine conturate şi relativ mari.

Grade mari de cristalinitate şi deci vîrfuri DTA bine definite posedă polimerii de policondensare (mai ales interfacială), polimerii stereoregulaţi şi PE cu structură foarte regulată.

PE prezintă în funcţie de procedeul de polimerizare grade de ramificare diferite, care influenţează hotărîtor atît gradul de cristalinitate, cît şi deplasarea domeniului de topire spre temperaturi mai joase [94]. Dacă ramificaţiile sînt foarte lungi, atunci ele pot cristaliza separat, catenele

principale formînd porţiunea amorfă [95]. Polipropilena şi ceilalţi polimeri cu grupe laterale prezintă tranziţii de topire numai atunci cînd sînt izotactici.

Datorită acestor restricţii privind cristalizarea, se poate aprecia prin DTA cantitatea de material amorf sau cristalin dintr-o probă dată [96]. Totuşi, aceste informaţii trebuie privite cu rezervă deoarece din motive cinetice nu cristalizează neapărat toate probele izotactice.

Încorporarea unui comonomer afectează profund proprietăţile polimerilor, iar această influenţă este cu atît mai mare cu cît conţinutul de comonomer este mai ridicat, distribuţia mai haotică şi volumul lui mai mare [97]. Acest gen de comportare a fost evidenţiat prin DTA în cazul copolimerilor statistici: tetrahidrofuran/oxid de etilenă [98], E/VAc [99] şi a unor copolimeri grefaţi: PE-g-PS [100], POE-g-polimetacrilat de alchil [101].

Dacă distribuţia secvenţelor este foarte regulată, pot cristaliza şi copolimerii alternanţi [102].

Copolimerii bloc şi amestecurile de polimeri prezintă în regiunea de topire o comportare specifică. Ei formează fie cristale mixte, fie soluţii solide cu eutectic sau se separă în faze, această comportare fiind dependentă de solubilitatea sau insolubilitatea mutuală a componenţilor diferiţi chimic [103]. Separarea în faze apare chiar în cazul cînd numai unul din blocuri sau din componenţi prezintă tendinţa de a cristaliza (ex. copolimerii bloc etenă-propenă [52, 83].

Copolimerii bloc polieteri, sau poliesteri-uretani [104] sau PEO/PS [105] au o morfologie segregată, evidenţiind o depresiune marcantă a punctului de topire a componentului cristalizabil, datorită perturbării reţelei cristaline [104]. Totodată se micşorează căldura de topire şi viteza de cristalizare.

Copoliamidele bloc adipamidă-sebacamidă prezintă în diagrama de topire un eutectic [94, 106], iar cele de adipamidă-tereftalamidă cocristalizează datorită izomorfismului celor două grupări [106], punctele de topire crescînd odată cu conţinutul de tereftalamidă. Fenomenul s-a observat şi la copolimerii bloc pe bază de laurolactamă şi în sistemul poliuretan-fenantren [107].

S-a observat că modificarea chimică a diferiţilor polimeri afectează mult mai mult tranziţiile fizice decît reacţiile de descompunere termică [108] (astfel, clorurarea PE şi PP are ca efect o scădere marcantă a punctelor de topire [109]).

Apariţia unui vîrf endoterm în curbele DTA (sau CD) nu este neapărat o dovadă a existenţei unei cristalinităţi. Aceasta se explică prin faptul că ordonarea în polimeri se poate produce şi numai în una sau două direcţii sau la distanţe foarte mici, iar dezordonarea acestor regiuni se evidenţiază, de asemenea, prin vîrfuri endoterme. Această situaţie se întîlneşte frecvent în cazul poliacrilaţilor [110], celulozei şi derivaţilor ei [111]. Pentru elucidare trebuie folosite suplimentar tehnici sensibile la ordonarea tridimensională (raze X, densitate etc.).

Rearanjarea structurii fine a cristalului şi apariţia fenomenelor de supraîncălzire sînt în mare parte dependente de mobilitatea catenei şi de masa molară a polimerului [112]. Reorganizarea este mai importantă în cazul fracţiunilor cu masă molară mică, iar supraîncălzirea este mai frecventă la fracţiuni cu masă molară mare. Datorită apariţiei acestor fenomene, de multe ori nu se păstrează regularităţile stabilite pentru omologii

Scanned with OKEN Scanner

inferiori privind creşterea punctelor de topire cu mărirea masei molare [93, 112].

Astfel, dacă de regulă] căldura de cristalizare scade, pentru polietilenglicol ea creşte cu masa molară [113].

Dintre condiţiile de cristalizare care influenţează comportarea la topire se pot cita : timpul şi temperatura de cristalizare, gradul de subrăcire, presiunea, modul de obţinere a fazei cristaline, toate acestea ducînd la modificări în morfologia polimerilor [114]. Perfecţiunea şi mărimea cristalului scad cu creşterea gradului de subrăcire [118].

Condiţiile de cristalizare se vor oglindi în modificarea regiunii de temperatură în care are loc topirea, a ariei vîrfului sau în apariţia vîrfurilor multiple (poliamidă 6 [115], PET [116], politetroxan [117] etc.).

Creşterea presiunii în timpul cristalizării se manifestă prin mărirea temperaturii corespunzătoare maximului vîrfului [119], deoarece la presiune ridicată, pe lîngă cristalele cu catenă pliată se formează şi cristalite cu catenă extinsă a căror proporţie creşte odată cu presiunea [120, [121]. Datorită existenţei celor două forme morfologice pot apărea vîrfuri multiple, după cum se observă în figura V. 8.

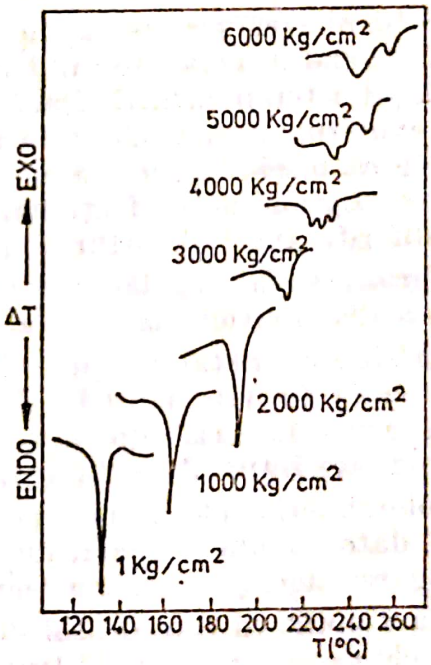


Fig. V.8. — Curbele de topire pentru PE cristalizată sub presiune.

Modificări în vîrfurile DTA se observă şi la variaţia temperaturii de polimerizare [122], a tipului substratului pe care are loc cristalizarea [123], a solventului [124] şi a vitezei de agitare în cazul cristalizării din soluţie [125], a diferitelor adaosuri [126] şi a altor factori ce determină variaţii ale morfologiei.

Cristalizarea. Cristalizarea apare în curbele DTA sau CD ca un vîrf exoterm care, din motivele prezentate mai sus, nu se găseşte decît foarte rar în aceeaşi regiune de temperatură cu cel al procesului de topire. Temperatura de cristalizare este considerată egală cu temperatura la care începe depărtarea de la linia de bază, iar temperatura corespunzătoare maximului vîrfului exoterm reprezintă temperatura la care a cristalizat majoritatea cantităţii de polimer. Diferenţele între cele două temperaturi, ca şi înălţimea vîrfului, sînt caracteristice vitezei de cristalizare.

Cristalizarea polimerilor poate fi apoi urmărită atît la încălzire, cît şi la răcire. În primul caz ea apare deasupra temperaturii de vitrifiere ca o tranziţie ireversibilă, denumită şi cristalizare „rece", sau însoţind fenomenul de topire prin „reorganizare" la temperaturi ridicate. Întrucît cristalizarea este exotermă, iar topirea endotermă, la decurgerea concomitentă a celor două fenomene poate apărea un vîrf bifurcat [127].

Cristalizarea „rece" se întîlneşte mai ales la poliesteri [83], poliuretani liniari [128] şi polisiloxani [129] şi se explică prin apropierea segmentelor de catenă în regiunile amorfe, fără ca să aibă loc rearanjări moleculare. Vîrful exoterm caracteristic acestui fenomen dispare dacă proba este răcită lent [130, 131] sau se foloseşte o altă metodă pentru mărirea cristalinităţii. Copoliesterii prezintă temperaturi de cristalizare la rece mai joase decît poliesterii, iar la un anumit procent de comonomer dispare vîrful corespunzător acestei tranziţii.

Dacă cristalizarea are loc din topitură, atunci caracteristicile fazei cristaline vor depinde de : vitezele de răcire [94, 132], de nucleere şi de creştere, precum şi de gradul de subrăcire. La grade mici de subrăcire viteza de creştere a fazei cristaline predomină asupra celei de nucleere, iar cristalitele şi cristalinitatea vor fi mai bine dezvoltate.

Evidenţierea procesului de cristalizare în curbele DTA şi CD este posibilă numai în condiţiile în care viteza lui este comparabilă cu viteza de variaţie a temperaturii. Dacă viteza procesului este mult mai mică, efectul exoterm nu apare chiar dacă cristalizarea are loc (cauciucul natural) [127]. În cazul cînd proba este supusă unor răciri succesive, se formează cristalite cu grade de perfecţionare diferite, care apoi se topesc, la temperaturi diferite apărînd vîrfuri DTA multiple [133].

Forma şi mai ales lăţimea vîrfului de topire pot fi considerate ca o oglindă a distribuţiei mărimii cristalitelor.

Existenţa cristalinităţii în PVC, mult timp considerat un polimer amorf, s-a confirmat prin CD. Totodată s-a arătat că în probele plastifiate se dezvoltă o cristalinitate secundară prin tratament termic la temperaturi aflate între T_g şi $T_{descompunere}$, sau prin stocare [134].

Polioximetilenele şi unele poliamide prezintă vîrfuri multiple de cristalizare, datorită unor discontinuităţi în viteza de cristalizare, care dispar la adăugarea agenţilor de nucleere [135].

S-a stabilit că este destul de dificil să se facă o diferenţiere între fenomenele de reorganizare şi tranziţiile solid-solid atunci cînd ele decurg în apropiere sau concomitent cu topirea [136].

V.1.2.3. Studiul polimorfismului polimerilor prin DTA şi CD

Mulţi polimeri prezintă fenomenul de polimorfism care se explică prin structurile diferite stereochimice. Acest fenomen a fost pus în evidenţă prin DTA pentru : polibutena-1 (trei modificaţii) [137], polioctadecenă [138], politetrafluoretilenă [129, 139], poliuretani [139], poliesteri [140], polibutadienă [75c] şi copolimeri [141] şi prin CD pentru : poli-4-metil-1-pentenă [142], polifluorură de viniliden [77], politetrafluoretilenă [143] (T_{s-s} = 20 şi 30°C), poliamide [70, 144] (T_{s-s} = 161°C), trans-1,4-poliizopren (patru modificaţii) [145].

Dacă curbele DTA sau CD se înregistrează pornind de la proba amorfă, atunci în timpul încălzirii cristalizează mai întîi forma mai puţin stabilă (de temperatură joasă). La temperaturi mai ridicate, la topirea acestor cristale, se formează în topitură cristale din cea de a doua formă, stabilă la temperaturi mai înalte. În curbele DTA şi CD vor apărea corespunzător două vîrfuri exoterme de cristalizare (ce pot fi eventual separate prin două vîrfuri endoterme de topire), care se evidenţiază numai la viteze de încălzire optime, în alte cazuri observîndu-se numai bifurcarea vîrfului de topire [75, 146, 147].

Dacă transformarea are loc de la solid 1 la solid 2, atunci ea este însoţită de un singur vîrf exoterm.

V.1.2.4. Determinarea căldurii şi entropiei de topire

Căldurile şi entropiile de topire ale polimerilor au o semnificaţie fizică mai puţin precisă decît în cazul substanţelor micromoleculare, deoarece ele depind de fracţiunea de material cristalin prezent în proba de polimer. Din aceste motive este necesar să se specifice pentru fiecare valoare ΔH sau ΔS evaluată şi procentual de crstalinitate [148], sau să se utilizeze valorile pentru polimerul 100% cristalin, acestea deducîndu-se prin calcul sau prin diferite procedee de extrapolare [149].

Astfel, poate fi utilizată extrapolarea datelor cunoscute pentru omologii inferiori, ca de exemplu la polietilene [150] şi poliamide [151].

Un alt procedeu pentru deducerea căldurilor de fuziune molare (ΔH_u) face apel la diferitele ecuaţii formulate pentru *depresiunea punctului de topire* produsă de : comonomer, capetele catenei sau de diluent [94 a].

Dacă *gradul de cristalinitate* (fracţiunea de material cristalin) (w_c) a fost determinat prin alte metode (raze X, densitate) şi s-a măsurat căldura de topire corespunzătoare, ΔH_t, atunci entalpia de topire a polimerului 100% cristalin (ΔH_c) se poate evalua cu ajutorul relaţiei [66, 149, 152, 153]:

$$\Delta H_c = \frac{\Delta H_t}{w_c} = \frac{\Delta H_p - \Delta H_a}{w_c} \qquad \text{(V. 2)}$$

unde ΔH_p reprezintă energia totală consumată de probă, iar ΔH_a energia consumată de material amorf.

Precizia ce se poate atinge în determinările căldurilor de transformare prin calorimetrie diferenţială este de $\pm 1 - 2\%$ [154], iar prin DTA de 5—10% [155], micşorîndu-se odată cu gradul de cristalinitate [156].

Cu ajutorul procedeelor amintite s-au evaluat căldurile de fuziune pentru un număr mare de polimeri ca : polietilenă [157], polipropilenă [94*a*, 158], polioximetilenă [159], poliamide [160, 161], poliesteri [160], cauciucuri [162, 163], polimeri fluoruraţi [159—164], polimeri siloxanici [165], alcool polivinilic [166].

Cîteva valori ale entalpiilor şi entropiilor de topire, precum şi variaţia volumului la topire sînt prezentate în tabelul V.3.

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL V.3

Funcţiile termodinamice pentru topirea cîtorva polimeri

Polimerul	T_t° (°C)	ΔH_u (J/mol)	ΔV_t (cm³/g)	ΔS_u (J/mol·grd)	Bibliografie
POM($-CH_2-O-$)	180	7471,8	0,237	16,46	[162]
Cauciuc natural	28	4410	0,098	14,53	—„— [186]
Gutapercă	74	12758	0,182	36,75	[162], [186]
Polietilenadipat	79,5	42840	—	12,18	[186]
Polietilensebacat	80	50400	—	142,8	—„—
Polietilentereftalat	138	46200	—	113,4	—„—
Polietilenoxid	66	8275,4	—	22,47	—„—
Politetrafluoretilenă [$-CF_2-CF(-F)$]	330	6132	0,145	5,04*	[156] [162]
Polifluorură de vinil [$-CH_2-CH(-F)$]	197	7550	—	7,98	—„—
Policlortrifluoretilenă [$-CF_2-CF-Cl$]	210	5040	—	5,25	—„—
Policlorură de vinil [$CH_2-CH(-Cl)$]	cca. 265	504	—	4,62	—„—
PE[$-CH_2-CH(-H)$]	137	8064	0,22	9,66	—„—
PAN[$-CH_2-CH(-CN)$]	317	5040	—	4,2	—„—
PP[$-CH_2-CH(-CH_3)$]	176	10920	—	12,18	—„— [158]
PS[$-CH_2-CH-(C_6H_5)$]	239	8400	—	8,4	—„—
Polimetilene	145,5	4116	—	9,84	[172]
Poli-ε-caprolactamă, forma para cristalină	228	10920	—	21,79	[81]
forma monoclinică, hexagonală sau sferolitică	228	9240	—	21,79	[115]

* ΔS_u exprimat în J/legătură.

La poliimide s-a găsit pentru un grad de cristalinitate de 10—38% şi $T = 290$—405°C valoarea $\Delta H = 138,6$ J/mol [161 c].

Un fenomen interesant s-a observat pentru seriile omoloage de polimeri care conţin catene laterale lungi. Cristalinitatea acestor polimeri se dezvoltă pe baza catenelor laterale, iar distribuţia mărimii cristalitelor este cu atît mai îngustă, cu cît catenele laterale sînt mai lungi. S-a constatat că fiecare grupă metilenică [167] sau alte grupe funcţionale aflate în catena principală sau în ramificaţii [168], aduc o anumită contribuţie la căldura şi entropia de fuziune [167].

Deoarece gradul de cristalinitate se modifică cu o serie de parametri structurali şi operaţionali, căldurile şi entropiile de fuziune pot fi folosite pentru caracterizarea unor probe ce diferă între ele din punct de vedere chimic sau morfologic, alegîndu-se de obicei polimerul nemodificat ca probă de referinţă.

Scanned with OKEN Scanner

În scopul obţinerii unor informaţii utile pentru exploatarea produselor polimere, în afara celor două mărimi discutate T_t şi ΔH_t, se mai poate folosi *gradul de neizotermicitate al topirii* [169] care defineşte abaterea curbei reale de topire faţă de cea obţinută în condiţii izoterme şi este legat de dimensiunile cristalitelor.

V.1.2.5. Determinarea cristalinităţii polimerilor prin DTA şi CD

Metodele de determinare a cristalinităţii polimerilor prin DTA şi CD se bazează pe ipoteza modelelor bifazice, iar precizia măsurătorilor este condiţionată de delimitarea corectă a suprafeţei vîrfurilor de topire.

Fracţiunea gravimetrică de cristalinitate este definită prin relaţia (V.2), transcrisă sub forma [66, 170]:

$$w_c = \frac{H_a - H_p}{H_a - H_c} \qquad \text{(V.3)}$$

unde H_a şi H_c trebuie cunoscute, iar H_p se evaluează din curbele DTA şi CD prin planimetrare, cîntărire etc., a suprafeţelor vîrfurilor de topire, precedată de o etalonare corespunzătoare. Relaţia este valabilă numai cu condiţia ca participările celor două faze să fie aditive.

În cazul polimerilor amorfo-cristalini cu o cristalinitate avansată, relaţia (V.3) trebuie modificată pentru a ţine seamă şi de contribuţiile entalpiilor superficiale (H_{pliu}) şi ale defectelor cristaline (H_{defect}) [171], deci:

$$w_c = \frac{H_a - H_p}{H_a - H_s(\infty) + H_{pliu} + H_{defect}} \qquad \text{(V.4)}$$

unde $H_s(\infty)$ reprezintă entalpia specifică unui cristal perfect, cu masa molară infinită. Cu ajutorul acestei relaţii se găsesc grade de cristalinitate cu 3% mai mari decît cele deduse cu relaţia (V.3) [171]. Pentru cristalele unice, crescute din soluţie, se recomandă relaţia [170 a, 173]:

$$w_c = \frac{\Delta H_u}{H_c - \frac{2\,\Delta H_e}{L} + \alpha H_{defect}} \qquad \text{(V.5)}$$

unde ΔH_e se referă la scăderea entalpiei la capătul secvenţelor cristaline, adică la entalpia interfacială, iar α este fracţiunea din unităţile de catenă cuprinsă într-o secvenţă cristalină, celelalte mărimi avînd semnificaţiile cunoscute. Se observă că $\Delta H_u/w_c$ este, în acest caz, o funcţie liniară de inversul lungimii pliurilor $1/L$. Dacă L se determină prin microscopie sau din date cristalografice, atunci prin extrapolarea pentru $1/L = 0$ se obţine căldura de topire a polimerului 100% cristalin.

Dacă experimental au fost măsurate căldurile specifice ale probei, atunci w_c se poate exprima prin:

$$w_c = \frac{c_{p,l} - c_p}{c_{p,l} - c_{p,s}} \qquad \text{(V.6)}$$

Scanned with OKEN Scanner

unde c_p reprezintă căldura specifică măsurată, iar indicii l şi s se referă la căldurile specifice ale probei 100% amorfă, şi respectiv, 100% cristalină, care trebuie cunoscute. Evaluarea acestora se bazează fie pe relaţiile dintre c_p şi masa atomică sau densitate [174], fie pe extrapolarea valorilor c_p pentru polimeri inferiori sau la lungime finită a pliurilor.

Cu relaţiile prezentate se obţin doar valori relative, deoarece întotdeauna proba de studiat se compară cu o probă de cristalinitate cunoscută (100% cristalină sau amorfă, sau cu anumit grad de cristalinitate), evaluată cu altă metodă, caracterizată de principii de determinare şi sensibilitate diferite.

Yagfarov [175] a propus o metodă directă, bazată numai pe măsurători termice, (DTA şi CD), care face apel la determinarea gradului de cristalinitate, căldurilor specifice sau entalpiilor pentru două probe din aceeaşi substanţă, dar cu cristalinităţi diferite. Pornind de la relaţiile pentru masa cristalină (m_{crist}) şi, respectiv, amorfă (m_{amorf}):

$$m_{crist} = mA(1 - B)/(A - B) \tag{V.7}$$

$$m_{amorf} = mB(A - 1)/(A - B)$$

unde m este masa, identică pentru ambele probe, iar

$$A = \frac{\Delta H_1 - \Delta H_{c1}}{\Delta H_2 - \Delta H_{c2}} \text{ şi } B = \frac{c_1^s - c_1^l}{c_2^s - c_2^l}$$

ΔH_i reprezentînd căldura de fuziune, ΔH_{ci} căldurile de cristalizare, c_i căldurile specifice ale probei, iar indicii l şi s se referă la datele obţinute pentru probele aflate deasupra şi dedesubtul lui T_g, şi împărţind se obţine gradul de cristalinitate al probei:

$$w_c = \frac{A}{B} \cdot \frac{1 - B}{A - 1} \tag{V.8}$$

Metoda lui Yagfarov este utilă mai ales pentru determinarea cristalinităţii polimerilor greu solubili, cu structură cristalografică necunoscută, sau atunci cînd există o suprapunere a temperaturilor de degradare şi de topire [176].

Pentru aprecieri rapide, calitative, ale cristalinităţii polimerilor şi mai ales a unor materiale polimere similare, se pot compara numai suprafeţele sau înălţimile vîrfurilor DTA sau CD de topire sau de cristalizare [177, 178].

Ca şi celelalte mărimi caracteristice regiunii de topire, cristalinitatea depinde puternic de: tratamentele termice [38, 131, 133, 177, 179–181], mecanice [94, 130, 151, 157, 160, 177, 180], modul de preparare al probei [182], introducerea germenilor de cristalizare [135, 157, 183], condiţiile de exploatare [183] şi bineînţeles, în primul rînd, de structura macromoleculei. Influenţa structurii chimice se poate evidenţia cel mai bine la studiul copolimerilor statistici [157, 161, 184]. În general, cristalinitatea scade cu creşterea conţinutului şi volumului comonomerului (ramificaţiilor) [94, 131]. În cazul copolimerilor bloc şi grefaţi, formaţi din componenţi

incompatibili termodinamic, comportarea este similară cu cea a amestecurilor fizice. Dacă componenţii sînt mutual solubili, atunci comportarea se poate asemui cu aceea a copolimerilor statistici sau ea poate prezenta anumite particularităţi [103].

V.1.2.6. Evaluarea energiilor libere superficiale prin calorimetrie şi DTA

Pentru evaluarea energiilor libere superficiale din date calorimetrice trebuie cunoscute, temperatura de echilibru a topirii (T_t^0) şi grosimea lamelei cristaline (L), aceasta din urmă determinîndu-se din difracţia razelor X sau prin microscopie electronică, în timp ce T_t^0 se obţine cu ajutorul metodelor descrise anterior.

Unul din procedeele recomandate constă în trasarea grafică a temperaturii de topire (determinată calorimetric) funcţie de reciproca grosimii cristalului ($1/L$), conform relaţiei [185 a]:

$$T_t = T_t^0\left[1 - \frac{2\sigma_c(T_t)}{\Delta H_u L}\right] \qquad \text{(V.9)}$$

Astfel s-au obţinut pentru PE : $T_t^0 = 145°C$ şi căldura de fuziune pe segment polimer, $\Delta H_u = 288,12$ J/g, iar $\sigma_c = 89 \pm 5$ ergi/cm² pentru un pliu de cristal, primele în bună concordanţă cu valorile deduse prin alte determinări [186, 187].

Experimental s-a constatat că energiile libere superficiale depind puternic de natura solventului utilizat în prepararea cristalului unic [188].

Studiile calorimetrice [189] pe cristalele unice ale copolimerilor E/P, PE-clorurată, PP cu diferite tacticităţi etc., au arătat că energiile

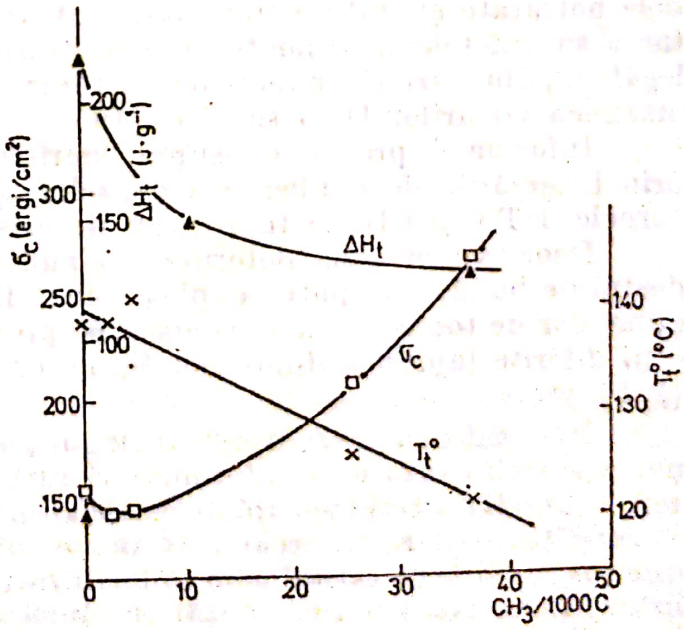


Fig. V.9. — Energia liberă superficială σ_c, temperatura T_t^0 şi entalpia de topire, ΔH_t, a agregatelor de cristale unice din copolimerii E/P în funcţie de numărul de ramificaţii la 1000 atomi C [189].

libere superficiale se măresc sau scad odată cu creşterea numărului de ramificaţii, în timp ce T_t^0 şi ΔH_t se micşorează foarte pronunţat, aceste variaţii fiind evidenţiate în figura V.9 pentru cristalele unice ale copolimerilor E/P [189].

V.1.2.7. Studiul morfologiei cristaline prin DTA şi CD

Studiul morfologiei fazei cristaline prin DTA şi CD se bazează pe modificarea mărimilor caracteristice fenomenului de topire cu condiţiile de încălzire, intensitatea şi sensul variaţiilor fiind dependente de morfologia probei studiate. Construirea unei diagrame în coordonate: temperatură de topire funcţie de viteza de încălzire a permis stabilirea următoarelor comportări caracteristice [190, 191]:

a) Cristalele cu catenă extinsă şi unele obţinute din topitură arată o creştere a punctelor de topire cu creşterea vitezei de încălzire, datorită apariţiei fenomenelor de supraîncălzire [34, 192].

b) Cristalele unice cu catenă pliată prezintă pînă la o anumită valoare a vitezei de încălzire o descreştere a punctelor de topire, datorită reorganizărilor, după care acestea rămîn neschimbate, în urma realizării condiţiilor pentru producerea entropiei de zero [157, 193].

c) Independenţa punctelor de topire de viteza de încălzire este caracteristică cristalelor de echilibru care nu prezintă fenomene de supraîncălzire, sau cristalelor metastabile care nu se reorganizează. De asemenea, ea se observă la viteze mai mici de încălzire atunci cînd se compensează supraîncălzirea şi reorganizarea. Pentru a diferenţia cele trei cazuri se recomandă modificarea condiţiilor de cristalizare [192, 194].

d) Curbele pot prezenta maxime, în cazul unei cristalizări la rece [161], sau minime datorită reorganizărilor sau supraîncălzirilor care nu pot fi eliminate [194].

Metodele DTA şi CD s-au dovedit utile şi pentru determinarea proporţiei segmentelor de legătură între cristalite, atunci cînd sînt cuplate cu microscopia electronică şi difracţia razelor X. Studiind comparativ probele netratate şi tratate (reticulare sau tratament chimic pentru delimitarea suprafeţelor), se poate aprecia cantitativ proporţia segmentelor de legătură, din variaţia punctelor de topire cu viteza de încălzire sau din mărimea vîrfurilor DTA sau CD [195].

Informaţii preţioase asupra morfologiei fazei cristaline se obţin prin încercările de explicare a cauzelor apariţiei vîrfurilor multiple în curbele DTA şi CD de topire sau de cristalizare [181, 185, 196—199].

Deoarece precizia determinării punctelor de topire prin DTA este destul de bună, s-au putut explica variaţiile mari observate între valorile punctelor de topire ale unei şi aceleiaşi probe polimere cristalizată în condiţii diferite (apariţia diferitelor forme cristalografice [197], reorganizări [185] etc.).

În cazul cînd se foloseşte o singură viteză de încălzire, pentru a se putea stabili cauza existenţei unor vîrfuri multiple în regiunea de topire, rezultatele DTA trebuie cuplate cu ale altor tehnici sau trebuie să se lucreze în condiţii similare cu probe modificate chimic sau termic, sau obţinute în diferite condiţii de cristalizare (diferiţi solvenţi sau temperaturi de cristalizare) [188, 200]. S-a constatat că prezintă vîrfuri multiple chiar cristalele unice, din fracţiuni de PE, separate între ele.

Prin cuplarea DTA (CD) de presiune ridicată cu dilatometria s-au putut evidenţia două modificaţii cristalografice în cristalele de PE cu catenă extinsă, ($P = 4\,000-5\,000$ kgf/cm^2), una hexagonală şi una ortorombică care conduc la vîrfuri separate în curbele DTA [201]. Aceste

experimentări au condus la o posibilă explicare a domeniilor relativ largi pentru topirea chiar a cristalelor unice, topirea reprezentînd de fapt o sumă de fenomene de topire a diferitelor feţe, sectoare de pliuri sau forme cristaline cu reactivităţi diferite faţă de agenţii externi — în acest caz temperatura.

V.1.2.8. Studiul cineticii de cristalizare prin calorimetrie şi DTA

Calorimetrele obişnuite au o inerţie termică prea mare pentru a putea fi utilizate pentru studii cinetice, doar metoda Tian-Calvet [202] constituie un mijloc convenabil pentru urmărirea cineticii de cristalizare.

Dezvoltarea tehnicii CD cu sensibilitate ridicată a mărit posibilităţile de aplicare a calorimetriei pentru studiul cineticii de cristalizare, ea prezentînd avantaje nete faţă de dilatometrie şi microscopie [203]. Astfel, dilatometria necesită cunoaşterea volumelor specifice ale polimerului total cristalin şi total amorf, în timp ce microscopia nu poate evalua gradul de cristalinitate atins în fiecare moment.

Izotermele de cristalizare, în schimb, se pot trasa în coordonatele grad de cristalinitate, $w_c = \Delta H_p/\Delta H_c$, funcţie de timp, unde ΔH_p reprezintă căldura degajată la momentul t, iar ΔH_c căldura totală degajată pînă la sfîrşitul cristalizării.

Pentru analiza cinetică a datelor se aplică foarte des ecuaţia Avrami (ec. (I.11)), mărimile K_n şi n (care dau indicaţii asupra mecanismelor de nucleere şi de creştere) putîndu-se evalua fie din graficul $\log\{-\log(1-\alpha)\}$ funcţie de $\log t$, fie direct din curbele termocinetice, folosind metoda punctului de inflexiune [204], care face apel la relaţiile obţinute prin diferenţierea ecuaţiei lui Avrami în raport cu timpul:

$$\alpha_i = 1 - \exp\{-[(n-1)/n]\} \qquad (V.10)$$

de unde:

$$n = \frac{1}{1 + 2{,}303 \log(1-\alpha_i)} \quad \text{şi}$$

$$K_n = \left[\frac{n-1}{n}\right] t_i^{-n}$$

Mărimile cinetice caracteristice cristalizării polimerilor obţinute pe această cale concordă, în general, cu cele evaluate din date dilatometrice [205].

Ecuaţia Avrami are însă o aplicabilitate limitată, valoarea lui n depinzînd de forma, mărimea, concentraţia germenilor eterogeni şi distribuţia mărimii acestora. Din această cauză este foarte greu să se explice discrepanţa mare observată uneori dintre valorile lui n deduse prin DTA şi prin dilatometrie.

Datorită aplicabilităţii limitate a ecuaţiei Avrami pentru studii cinetice mai pretenţioase se recomandă utilizarea relaţiilor deduse de Hoffman şi Lauritzen (tabelul I.2). Pentru aplicarea acestora trebuie însă cunoscute: temperatura de topire, T_t, temperatura de echilibru a topirii, T_t^0,

TABELUL V.4

Parametrii cinetici principali pentru cristalizarea polimerilor [204, 205]

Polimer	T_t(°K)	(T_t^0(°K)	T_g(°K)	ΔH (J/cm³)	A(Å)²	$b_0 = \sqrt{A}$ (Å)	Panta (°K)	σ_l (ergi/cm²)	σ_c (ergi/cm²)	$\sigma_c\ \sigma_l$	$q = 2A\ \sigma_l$ (kJ/mol)
Poliuretan I	456	480	295	168	35,5	5,95	262	10	58,5	585	25,2
Polipropilenă	443	449	260	134,4	35,8	6,56	215	8,8	41,7	368	17,64
	—	458	—	—	—	—	294	—	56,5	467	23,94
Poliuretan II	395,5	413	272	189	35,5	5,95	205	11,2	46	515	19,74
Poliuretan III	383	393	260	168	35,5	5,95	215	10,0	48	480	20,58
Polidecametilensebacat	353	361	220	147	37	6,08	95	8,9	20,4	183	9,24
Polietilensebacat	349	361	220	147	37	6,08	95	8,9	20,4	182	9,24
Gutaperca	347	353	213	210	46	6,78	268	14	47	656	25,41
Polipropilen oxid	346	357	201,8	100,8	24,5	4,97	205	5,2	62,9	327	18,06
Polietilenoxid	339	343	198	210	21,7	4,65	55	9,8	20,1	197	5,04
Polietilenadipat	320	328	223	147	37	6,08	106	8,9	22,7	202	10,08
Polidimetilsiloxan	230	238	150	63	100,1	10,0	73	6,2	11	68	13,02
Polistiren izotactic	509	515,2	364	91,56	70,5	5,5	232	4,16	32	133	27,3
Policlortrifluoretilenă	491	494,2	325,2	91,56	36,4	5,6	280	4,2	37	156	16,38
Polietilenă	—	416	253,2	280,9	18,3	4,11	—	12,7	57	723	12,6
Pollizobutilenă	395	403	249	96,6	55,5	7,45	290	7,2	18,7	128	12,6

A — aria transversală a unei macromolecule în stare cristalină determinată din date cristalografice
q — lucrul mecanic cheltuit pentru plierea macromoleculelor.

Scanned with OKEN Scanner

căldura de topire (ΔH_t), suprafața cristalitelor (b) și energiile libere superficiale. Primele patru mărimi pot fi obținute din datele CD sau DTA, în timp ce pentru deducerea ultimei, trebuie folosite și alte metode.

Pentru evaluarea parametrilor de care depinde viteza de creștere a sferolitelor se modifică ecuația corespunzătoare, prin cuplare cu ecuația Avrami, obținîndu-se [205]:

$$\frac{1}{n} \log K_n \left(\text{sau} \log \frac{1}{\tau_{1/2}} \right) + \frac{\Delta F_{WLF}}{2{,}3\, RT_c} = A_n - \frac{K_g\, T_t^0}{2{,}3 T_c \Delta T} \qquad \text{(V.11)}$$

unde:

$$\Delta F_{WLF} = \frac{C_1 T_c}{C_2} + T_c - T_g$$

Termenul ΔF_{WLF} este introdus pentru a ține seamă de fenomenele de transport [206]. Celelalte mărimi au următoarele semnificații: $C_1 \approx 17{,}2$ kJ/mol, $C_2 \approx 51{,}6$; $K_g = 4\, b\, \sigma_c\, \sigma_l / k_B \Delta H_t$; $A_2 = \log\, [G_0 (\pi N_2 L)^{1/2}]$ și $A_3 = \log\, [G_0 (4/3\, \pi\, N_3)^{1/3}]$, N_2 și N_3 fiind concentrațiile nucleelor eterogene pentru creșterea bi- și respectiv tridimensională, iar L grosimea lamelelor cristaline. Cînd polimerii nu satisfac ecuația Avrami pentru întreaga durată a cristalizării, în locul lui K_n se folosește $\tau_{1/2}$. Mărimile caracteristice cristalizării unor polimeri, obținute utilizîndu-se ecuațiile (V.11), sînt redate în tabelul V.4.

Dependența de temperatură a vitezei de cristalizare se poate deduce prin trasarea grafică a expresiei:

$$\frac{1}{n} \log K_n \left(\log \frac{1}{\tau_{1/2}} \right) + \frac{\Delta F_{WLF}}{2{,}3\, RT_c} \text{ în funcție de } \frac{T_t^0}{T_c (\Delta T)^2}.$$

Studiul cineticii de cristalizare în funcție de condițiile de topire, oferă informații asupra modului cum decurge procesul de nucleere [204, 207, 209].

Viteza de cristalizare scade la început rapid cu creșterea temperaturii, după cum se poate vedea din figura V.10 în care s-a trasat grafic log $(1/\tau_{1/2})$ funcție de temperatura topiturii inițiale a PPO, pentru două temperaturi diferite de cristalizare (40 și 45°C) [205].

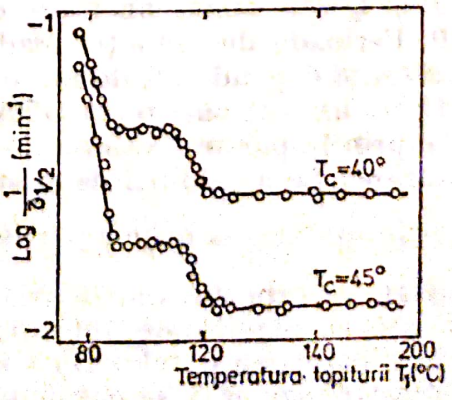


Fig. V.10. — Graficul log $1/\tau_{0,5}$ funcție de temperatura topiturii de poli (propilenoxid) pentru temperaturile de cristalizare de 40 și 45°C [205].

11—c. 545 24

Exponentul ecuației Avrami pentru cele două porțiuni de descreștere a vitezei de cristalizare este egal cu 2, independent de temperatura topiturii, ceea ce arată că germenii de cristalizare sînt eterogeni, concluzia fiind comună și pentru alți polimeri [208].

Prima etapă de descreștere a vitezei de cristalizare poate fi datorată dispariției fragmentelor cristaline stabilizate, asociate cu impurități străine, în timp ce a doua etapă se explică prin dispariția microeterogenității intrinseci a topiturii.

La temperaturi de cristalizare apropiate de cele de topire, curbele de cristalizare experimentale prezintă o concordanță destul de bună cu cele teoretice. Cu cît temperatura de cristalizare se apropie de cea de vitrifiere (ΔT mare), cu atît discrepanța dintre curbele teoretice și cele experimentale este mai mare datorită creșterii numărului de germeni de cristalizare și a ponderii fenomenelor de transport.

Analiza datelor calorimetrice cu ajutorul ecuațiilor Hoffman-Lauritzen duce la concluzia că, la un număr mare de polimeri (poliolefine, poliesteri, poliuretani și polisiloxani), creșterea fazei cristaline este controlată de o nucleere superficială bidimensională, dezvoltîndu-se în consecință cristalite lamelare.

Studiind vitezele de cristalizare în domeniul de temperatură cuprins între T_g și T_t, s-a stabilit empiric că temperatura de cristalizare la care viteza de cristalizare este maximă, poate fi dedusă din relația [208]:

$$T_c = 0{,}82 \ T_t \qquad \text{(V.12)}$$

A existat opinia că polimerii cu puncte de topire mai ridicate cristalizează mai rapid, însă o analiză mai atentă a datelor experimentale a arătat că la temperaturi de cristalizare comparabile, vitezele de cristalizare sînt independente de punctul de topire. În schimb, ele sînt influențate de natura unității structurale, crescînd odată cu creșterea simetriei și cu scăderea lungimii acesteia.

O altă caracteristică importantă a cristalizării este „perioada de inducție", adică timpul ce se scurge de la pornirea experimentului și pînă la degajarea primelor cantități de căldură datorate cristalizării. Perioada de inducție (τ_i) este dependentă de gradul de subrăcire, între cele două mărimi existînd o relație de forma:

$$\tau_i(\text{sec}) = P(\Delta T)^{-Q} \qquad \text{(V. 13)}$$

unde P și Q sînt două constante empirice, Q avînd valori cuprinse între 8 și 10. Perioada de inducție scade cu creșterea gradului de subrăcire și este puternic dependentă de factorii structurali.

Dintr-un vîrf endoterm DTA de cristalizare se pot obține informații cinetice prin împărțirea ariei la intervale egale de creștere a temperaturii și măsurarea fie a căldurii de cristalizare la diferite momente ale cristalizării, prin integrarea ariilor parțiale $\int \Delta T \, dt$, fie a fracțiunilor de material cristalizat, ca raportul dintre aria la timpul t și aria totală [210]. Menționăm însă că rezultatele obținute în condiții izoterme sînt mai exacte.

Prin corelarea datelor DTA și CD cu cele de microscopie electronică sau difracția razelor X se pot elimina erorile, iar interpretările vor deveni

mai corecte. S-a stabilit astfel, de exemplu că, cristalizarea PET la 120°C are loc printr-un mecanism fibrilar de creştere, iar la 230°C creşterea este sferolitică din nuclee predeterminate [211]. La poliamide 6,6 şi 6,10, n este cuprins între 2,3 şi 3, creşterea este tridimensională, iar nucleerea instantanee, indiferent de temperatura de cristalizare între viteza şi temperatura de cristalizare existînd o relaţie liniară [212]. Cristalizarea polifluorurii de viniliden urmează o ecuaţie în care $n = 3{,}9-4$ pentru $T_c = 148-155$°C, [213] *cis*-poliizoprenul prezintă cinetici de cristalizare diferite pentru fiecare din cele două forme morfologice ale sale [79], cauciucurile avînd în general $n = 3$ [213], iar $n = 5$ sau 6 s-a găsit pentru cristalizarea poliamidei 8 [214].

Cinetica cristalizării copolimerilor depinde de compoziţie, de distribuţia secvenţelor şi de masa molară. Viteza de creştere a sferolitelor este, în general, neliniară şi nu ascultă de ecuaţia lui Avrami. Valorile $\tau_{1/2}$ pentru copolimeri sînt mult mai mari decît pentru homopolimeri [153, 215]. Rapiditatea determinărilor efectuate prin DTA şi CD a permis urmărirea influenţei diferiţilor factori asupra cristalizării ca : vitezele de încălzire şi răcire [127, 215]; natura şi concentraţia germenilor [216], masa molară [203] etc., în cazul următorilor polimeri : PE [168, 181, 203, 218], PP [217], cauciucuri [213].

V.1.2.9. Studiul reacţiilor chimice prin DTA şi CD

V.1.2.9.1. *Studiul prin DTA şi CD al reacţiilor de formare a polimerilor.* Examinarea reacţiilor de polimerizare, policondensare şi reticulare ale polimerilor a constituit una dintre primele aplicaţii ale acestor tehnici de lucru în chimia polimerilor. Aceste studii au fost începute în anii 1946—1949 de către Brasseur şi Champetier [219], Ravich şi Frolova [220] şi continuate apoi de mulţi alţi cercetători [221, 231—233].

Temperaturile caracteristice vîrfurilor exoterme, corespunzătoare proceselor studiate, sînt folosite pentru definirea temperaturii de începere a reacţiei, a celei la care viteza de reacţie este maximă şi la care procesul a încetat. Suprafaţa vîrfurilor oferă informaţii asupra căldurii de reacţie, iar din înălţimile sau suprafeţele parţiale corespunzătoare diferitelor momente ale reacţiei se pot evalua parametrii cinetici, cu ajutorul cărora se pot formula apoi ipoteze asupra mecanismului de reacţie.

Din variaţia caracteristicilor acestor vîrfuri se poate aprecia eficienţa diferitelor sisteme de iniţiere sau catalitice [222, 233] (cu cît vîrful exoterm este mai mare şi temperatura de polimerizare mai coborîtă, cu atît eficienţa catalizatorului este mai mare), a solvenţilor, agenţilor de reticulare, mediului de dispersie sau de emulsie etc.

Analiza procesului de polimerizare prin DTA sau CD este simplă numai în cazul cînd monomerii sînt solizi, cristalini [223]. În toate celelalte cazuri trebuie folosite celule perfect etanşe care să nu permită evaporarea componenţilor sistemului de reacţie [224].

O dificultate întîlnită în studiul procesului de polimerizare prin DTA şi CD este legată de faptul, că este greu să se separe influenţa sistemelor catalitice sau ale iniţiatorilor, de iniţierea termică [225, 222].

Căldurile de reacţie se evaluează prin metodele obişnuite, iar în cazul reacţiilor de polimerizare, ele sînt cuprinse între —33,6 şi —79,8 kJ/mol [225, 226], crescînd de obicei cu temperatura de polimerizare [222].

Energia de activare a proceselor de polimerizare se evaluează, de regulă, prin transpunerea grafică a relaţiei [227]:

$$\ln \Delta T = C - E/RT \qquad \text{(V.14)}$$

în care C este o constantă, iar ΔT distanţa faţă de linia de bază, la temperatura T. Utilizarea relaţiei presupune menţinerea constantă a vitezei de încălzire, astfel că în DTA valori corecte pentru E se vor obţine numai atunci cînd căldura de reacţie are valori moderate.

Metoda CD cu compensarea efectului caloric permite menţinerea mai constantă a temperaturii în probă şi de aceea ea este mult mai recomandabilă pentru evaluarea parametrilor cinetici decît metoda DTA [227 b]. Energiile de activare ale polimerizării de obicei sînt cuprinse între 79,8 şi 84 kJ/mol [228].

Capacitatea de reacţie a diferiţilor componenţi în soluţie se poate aprecia prin compararea valorilor vitezelor de reacţie iniţiale care se pot evalua din relaţia [229]:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 \Delta T}{A} \qquad \text{(V.15)}$$

unde n_0 reprezintă numărul iniţial de moli de reactant, iar A aria totală de sub vîrful DTA. Astfel, de exemplu, s-a apreciat cu ajutorul acestei metode capacitatea de reacţie a diferitelor amine şi epoxizi [230].

Izomerizarea. Izomerizarea *cis-trans* este o reacţie exotermă [234]. În cazul poliacetilenei [235], de exemplu, procesul decurge la 145°C, prezentînd o energie de activare de 71,4 kJ/mol pentru polimerul cu 88% configuraţie *cis* şi de 162,96 kJ/mol pentru polimerul cu 80% configuraţie *trans*. Transformări similare s-au observat şi în cazul altor polimeri acetilenici [236].

Ţinîndu-se seama că *reacţiile de postpolimerizare, reticulare, vulcanizare* şi alte reacţii similare duc la întărirea polimerilor, aceştia devenind insolubili şi infuzibili, aceste procese sînt intens studiate prin DTA şi CD. S-au efectuat astfel de analize pentru: reacţiile de reticulare şi postpolimerizare a răşinilor poliesterice [237], epoxidice [238], fenol-formaldehidice [239], ureo-formaldehidice [240], vulcanizarea cauciucului [241], obţinerea poliuretanilor [242] etc.

Reticularea poate fi cercetată indirect şi pe probe deja reticulate, urmărindu-se variaţia unor caracteristici termice ca: H_t, ΔT_t, grade de cristalinitate, comparativ cu proba nereticulată. Reticularea reduce cristalinitatea [243], iar temperatura de topire este mai ridicată. Cu creşterea gradului de transformare, aria vîrfului exoterm specific acestor reacţii se micşorează.

Căldurile de reacţie, de obicei, sînt cuprinse între 88 şi 109 kJ/mol [221, 228, 244].

Metodele DTA şi CD s-au dovedit a fi utile şi pentru studiul altor reacţii ca: reacţii Diels-Alder [245], de cataliză eterogenă [234] etc.

V. 1.2.9.2. *Studiul stabilităţii termice şi al reacţiilor de degradare termică şi oxidativă prin DTA şi CD.* Caracteristicile curbelor DTA şi CD sînt foarte sensibile la modificări mici în structura polimerilor,

chiar în domeniul degradării termice, termoxidative și oxidative. Aspectul curbelor și poziția lor pe axa temperaturii sînt însă influențate de o varietate largă de parametri operaționali, așa că mărimile evaluate pot fi utilizate mai ales în scopuri comparative.

În mediu inert (N_2, Ar, He, vid), de regulă se desfășoară o descompunere termică pură, procesul fiind de obicei endoterm, în timp ce reacțiile de degradare oxidativă sînt exoterme.

Un interes deosebit pentru practică îl prezintă studiul *reacțiilor de degradare oxidativă*, deoarece aceste procese au loc în condițiile normale de utilizare a materialelor polimere, provocînd deteriorarea proprietăților mecanice, electrice etc. Mecanismul de reacție este un mecanism radicalic, ce implică absorbția oxigenului cu formare de peroxizi și hidroperoxizi, care prin descompunere generează radicali liberi. Reacția începe la suprafața materialului, iar avansarea ei spre interior este dependentă de raportul dintre faza cristalină și cea amorfă; materialul cristalin împachetat mai dens se oxidează mai greu.

Rezistența la oxidare a polimerilor se apreciază din „perioade de inducție", adică timpul necesar pentru amorsarea reacției după ce s-a introdus oxigenul în mediul de reacție. Perioada de inducție depinde de natura polimerului și a atmosferei înconjurătoare (aer sau oxigen), de temperatura, de masa molară și de distribuția masei molare, cît și de prezența adaosurilor (stabilizatorilor și antioxidanților). Din prelungirea perioadei de inducție se poate aprecia eficiența diferiților stabilizatori. Metoda a fost utilizată la studiul poliformaldehidei [246], poliesterilor [179], PE [247], poliuretanilor [248], poliamidelor [249], PVC [249b]. Plastifianții, ducînd la afinarea poimerilor, măresc de obicei viteza de oxidare [250].

Din dependența de temperatură a „perioadei de inducție" se poate evalua energia de activare a reacției de inițiere [83].

Stabilitatea la oxidare a polimerilor se poate aprecia și din înălțimea vîrfurilor exoterme. Cu cît acestea sînt mai mari, cu atît rezistența la oxidare este mai mică.

Metoda DTA este utilizată pentru studiul degradării termoxidative a polimerilor obișnuiți [251—262], a celor element-organice [256], de coordinație [261], pentru urmărirea stabilității sistemelor polimer-umplutură [263] și polimer-polimer [264].

Căldurile reacțiilor de degradare se pot determina din ariile vîrfurilor după o prealabilă etalonare [265], o substanță convenabilă pentru etalonare fiind $NaNO_3$[266]. Fiind mai puțin influențate de parametrii operaționali decît temperaturile caracteristice vîrfurilor DTA, căldurile reacțiilor de descompunere termoxidativă pot fi folosite pentru aprecierea diferențelor mici în compoziție sau a modificărilor de morfologie care au loc în sistemele formate din doi sau mai mulți polimeri [266], sau copolimeri [267]. Din variația valorilor ΔH măsurate, față de cele calculate după regula aditivității din mărimile corespunzătoare componenților de amestecare, se pot aprecia limitele solubilității mutuale a componenților de amestecare, sensul variațiilor (creștere sau scădere față de valoarea aditivă sau inițială) fiind dependent de tipul amestecului.

Scanned with OKEN Scanner

V.1.3. Studiul solubilității polimerilor prin DTA și CD

Scăderea temperaturilor de tranziție, a gradului de cristalinitate sau a căldurii de tranziție este direct proporțională cu cantitatea de ingredienți, de aceea ele pot fi folosite pentru aprecierea cantitativă a acestora din urmă (solvent rezidual [268], săruri anorganice [269]), abaterile de la liniaritate datorîndu-se unor interacțiuni puternice între componenți [270]. Depresiunea punctelor de topire poate fi utilizată pentru determinarea parametrului de interacțiune dintre cei doi componenți ai sistemului. S-au studiat astfel sistemele: PE/α-cloronaftalină, tetralină, dotriacontan [271], PE/*o*-diclorbenzen sau dimetilftalat [272], PS/benzen, toluen, cloroform [273], PP izotactică/decalină sau nitrobenzen [274], nitroceluloză/acetonă [268], alcool polivinilic sau poliacrilamidă/apă [275 a], acizi policarboxilici (acid poliacrilic, polimetacrilic sau copolimeri) /apă [275].

Parametrii de interacțiune cresc cu creșterea masei molare (deci scade solubilitatea [276]), aceasta însemnînd că din datele DTA se pot construi curbele de solubilitate ale polimerilor [277].

Efectele termice care însoțesc procesele de solvire sau de precipitare ale polimerilor depind de natura solventului, adică sînt exoterme în solvenți buni, atermice în solvenți moderați și endoterme în solvenți răi. Procedeul de construire a curbelor de solubilitate se bazează pe trasarea curbelor DTA de solvire sau de precipitare pentru probe cu mase molare diferite și obținerea diagramelor de fază prin reprezentarea temperaturii de solvire (sau precipitare) funcție de concentrația polimerului pentru fiecare masă molară în parte (fig. V.11). Temperatura limită de solubilitate (T_p) (care corespunde minimului din curba respectivă) se reprezintă apoi funcție de reciproca gradului de polimerizare, obținîndu-se o dreaptă, care prin extrapolare la masa molară infinită, conduce la temperatura limită de solubilitate a sistemului polimer-solvent respectiv. S-a găsit astfel că sistemul PS/metil-etilcetonă prezintă o temperatură critică inferioară de 144,9°C [277].

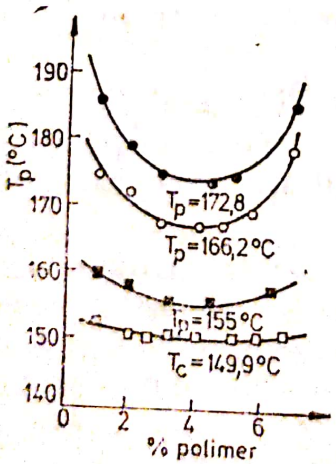


Fig. V.11 — Diagramele de fază ale PS atactic în metil-etil-cetonă. ● — $\overline{M}_v$ = 9,7 . 10^4; ○ — 2 . 10^5; ■ — 8,6 . 10^5 și ⊡ — 2.10^6 [277].

Dacă polimerul este cristalin, atunci sistemul polimer-solvent poate prezenta vîrfuri multiple, corespunzătoare dizolvării diferitelor modificații cristaline (polibutadienă/toluen, dietilcetonă sau nitrobenzen). În acest caz construirea diagramelor de solubilitate este mai dificilă [278].

Un alt domeniu interesant de aplicabilitate a metodelor DTA și CD se referă la studiul tranzițiilor conformaționale [279], în acest caz fiind necesară utilizarea unor aparate mai sensibile.

V.1.4. Aplicații ale calculatoarelor în DTA și CD

Printre aplicațiile calculatoarelor pentru îmbunătățirea performanțelor acestor metode se pot cita:

— simularea curbelor DTA și CD prin utilizarea caracteristicilor fizice ale probei [280] și aparaturii [281] sau a valorilor pentru mărimile corespunzătoare tranzițiilor fizice sau reacțiilor [282];

— studiul efectelor termice; măsurarea cu precizie a temperaturilor de tranziție [283], a ariei vîrfului și îmbunătățirea trasării liniei de bază [284];

— obținerea căldurii de fuziune și determinarea purității substanțelor organice [285];

— evaluarea parametrilor cinetici ai reacțiilor chimice [286];

— studiul cineticii de cristalizare și de vaporizare [287];

— studiul reacțiilor rapide de oxidare și de autoaprindere a polimerilor [288].

V.2. Aplicații ale termogravimetriei

Aplicabilitatea termogravimetriei în studiul polimerilor este mai restrînsă deoarece se pot studia numai procesele care au loc cu modificări în greutatea probei. Rezultatele pot fi utilizate atît calitativ, cînd se apreciază regiunile de temperatură în care au loc transformările de masă (acestea fiind dependente de parametrii operaționali și de caracteristicile probei) cît și cantitativ, cînd se măsoară și se interpretează schimbările în greutatea probei, deoarece precizia măsurătorilor este suficient de bună.

Cu ajutorul termogravimetriei pot fi studiate atît fenomene fizice cît și chimice [289].

Dintre fenomenele fizice pot fi studiate: vaporizarea lichidelor, determinarea umidității, a conținutului de substanțe volatile și a cenușii, vitezele de vaporizare și de sublimare, studii de deshidratare și de hidroscopicitate, determinarea presiunii de vapori și a căldurii de vaporizare.

Printre aplicațiile mai importante din domeniul chimiei macromoleculare, care au căpătat o extindere explozivă începînd cu anul 1960, se pot enumera:

1) determinarea stabilității termice relative și comportarea la oxidare;

2) determinarea conținutului de umiditate sau a altor ingrediente;

3) analiza cantitativă a diferitelor sisteme de copolimeri și amestecuri de polimeri;

4) studiul reactivității polimerilor.

V.2.1. Determinarea stabilității termice relative

Clasificarea polimerilor din punctul de vedere al stabilității termice este destul de dificilă datorită varietății mari de reacții chimice posibile la temperaturi înalte. Astfel, de exemplu, degradarea termică poate începe

Scanned with OKEN Scanner

cu ruperea ramificațiilor sau cu eliminarea grupelor funcționale sub formă de produși volatili (HCl din PVC, H_2O din alcool polivinilic, CH_3COOH din poliacetatul de vinil etc.), catena principală rămînînd neafectată, sau cu degradarea directă a acesteia.

O curbă TG poate prezenta deci mai multe trepte de pierdere în greutate, corespunzătoare diferitelor stadii de degradare a materialului original. Viteza pierderii în greutate, la o temperatură dată, este funcție atît de cantitatea materialului original, cît și de natura produșilor volatili de degradare; în general, transformările însoțite de modificări în masa probei pot avea loc concomitent sau consecutiv. Aceste transformări sînt de obicei mult mai bine evidențiate în curbele DTG prin vîrfuri cu inflexiuni sau vîrfuri multiple, care se pot separa prin modificarea vitezei de încălzire. Din acest motiv curba DTG se mai numește impropriu și „spectru termic de degradare" [290] (fig. V. 12).

Adeseori însă pierderea în greutate nu ilustrează comportarea polimerului original, ci a unor produși rezultați în urma ruperii catenei sau a unor modificări de structură chimică, neînsoțite de variații în masa probei. Posibilitatea desfășurării unor astfel de procese face ca stabilitatea termică determinată din date termogravimetrice să aibă doar un caracter relativ.

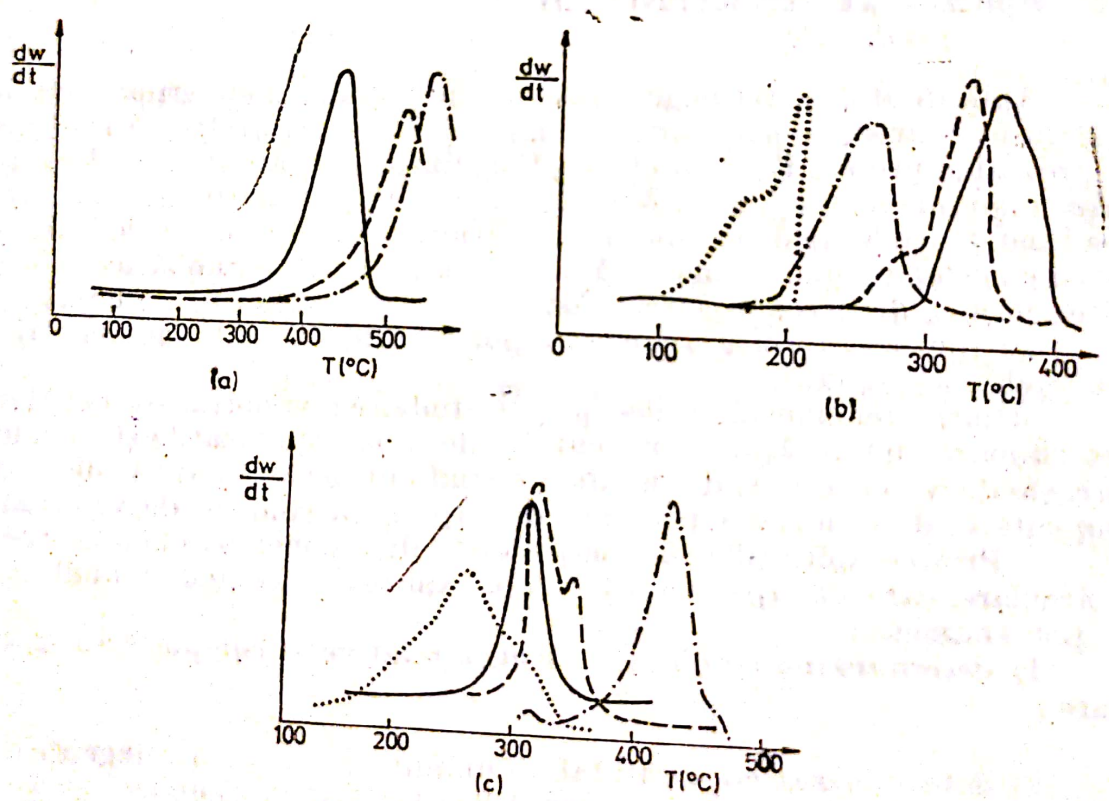


Fig. V.12. — Curbele DTG pentru probe de 50 mg la $\beta = 6°/min$ pentru : a) —PS,--- PP și -.-.-.-PE ; b)—poli(formaldehidă) (PF), — PF acetat, -.-.- PF de laborator și. . .PF comercial ; c)—PVAc, -.-.- poli-(tetrafluoretilenă), ---- PMMA, și .... poli(n- și izo-butilmetacrilat) [290, 291, 292 a].

Pentru aprecierea stabilității termice se pot folosi mai multe criterii bazate pe măsurarea : a) temperaturilor caracteristice reacțiilor de descompunere ; b) pierderilor în greutate și c) a factorilor energetici caracteristici procesului de descompunere [293].

Cel mai simplu mijloc de apreciere a stabilităţii termice a polimerilor constă în *compararea temperaturilor de început ale reacţiilor de descompunere* [294] sau (mai puţin corect) a temperaturilor corespunzătoare vitezei maxime de descompunere, citite din curbele DTG obţinute în condiţii identice de înregistrare [290]. Acestea sînt însă puternic dependente de parametrii operaţionali, astfel că trebuie indicate întotdeauna condiţiile de lucru.

Criteriile de stabilitate termică *bazate pe pierderile în greutate* constau fie în măsurarea temperaturii la care o anumită cantitate de polimer (25 sau 50%) s-a eliminat sub formă de produşi volatili (poliacrilaţi [295], polimeri cu fluor [296], copolimeri, poliazofenilene/poliizopren sau polistiren [296] etc.), fie în determinarea cantităţii de reziduu la o temperatură dată (300, 400°C etc.) [297]. Gedemer [298] propune pentru evaluarea gradului de degradare termică utilizarea unui „indice TG", dat de raportul dintre variaţia în greutate în unitatea de timp (înălţimea vîrfului DTG) şi greutatea iniţială a probei. Precizia cea mai mare se observă utilizînd criterii bazate pe pierderile în greutate în condiţii izoterme [299, 300].

Totuşi, aceşti indici de stabilitate termică sînt relativi, deoarece se cunosc destul de mulţi polimeri (poliolefinele, polisiloxanii) care sînt înaintat degradaţi, fără să se elimine produşi volatili, astfel că pierderile în greutate sînt nesemnificative [299].

Din această cauză s-a recomandat fie compararea întregii regiuni de descompunere [299, 301], fie numai a domeniilor iniţiale, dacă curbele sînt înregistrate în aceleaşi condiţii.

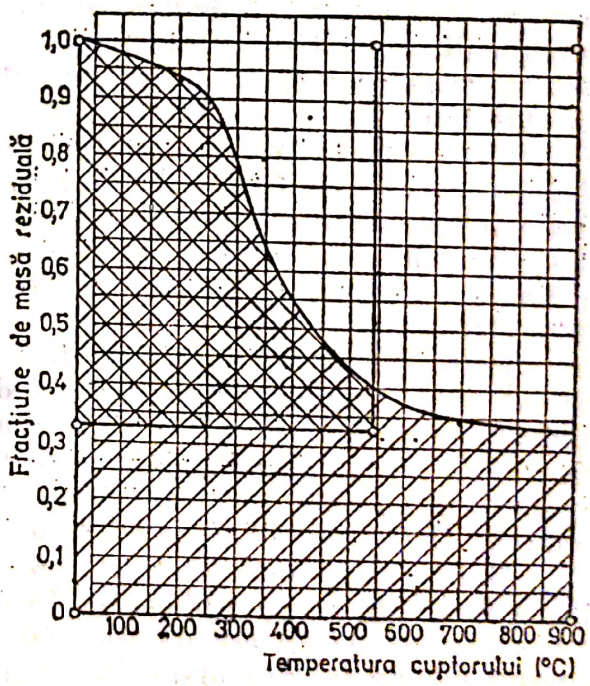


Fig. V.13. — Ariile curbei TG necesare pentru determinarea Tpid [291].

O apreciere mai exactă a comportării termice se poate realiza prin compararea curbelor DTG, în care se evidenţiază mai bine diferitele etape ale descompunerii termice.

Un „indice de stabilitate" a fost propus de Doyle [291] care recomandă utilizarea aşa-numitei „temperaturi procedurale de descompunere" (Tpd), care, în funcţie de modul în care este determinată, poate fi diferenţială

(Tpdd) sau integrală (Tpid), prima fiind localizată la punctul de inflexiune a curbelor TG normalizate.

Temperatura procedurală integrală de descompunere (Tpid) se obține prin însumarea ariei de sub curba de pierdere în greutate, normalizată între 25 și 900°C. În acest scop curba TG se împarte în pătrățele mici, se integrează aria de sub curbă (aria hașurată din figura V.13) și se împarte apoi prin aria totală.

Aria totală, normalizată a curbei TG, (A^*), se poate convertiușor într-o temperatură imaginară, T^*_A, cu ajutorul relației:

$$T^*_A = 875\ A^* + 25 \qquad \text{(V.16)}$$

Această temperatură fiind influențată de cantitatea de material netransformat, este corectată cu un factor K^*, dat de raportul dintre aria dublu hașurată și aria rectangulară, legată de T^*_A și fracțiunea de masă reziduală la temperatura de 900°C. Produsul A^*K^* reprezintă un criteriu pentru aprecierea stabilității termice, iar în cazul cînd în ecuația (V.16) se înlocuiește A^* prin produsul A^*K^*, se obține temperatura procedurală integrală de descompunere.

Spre deosebire de alte criterii de stabilitate termică, acest indice este destul de reproductibil și mai puțin influențat de parametrii operaționali, inclusiv viteza de încălzire.

Întrucît indicii de stabilitate termică discutați mai sus prezintă o reproductibilitate redusă, iar cei termomecanici sînt puternic dependenți de aparatura utilizată, s-a propus și folosirea unor indici legați de factorii energetici ai procesului de descompunere. Astfel, Reich și Levi [303] sugerează utilizarea energiilor de activare ale descompunerii termice, evaluate pentru grade mici de descompunere din curbele TG înregistrate în condiții standard.

Compararea valorilor energiei de activare în scopul aprecierii stabilității termice este foarte răspîndită, ea fiind utilizată la: poliacriloilferocenele și copolimerii lor [304], copolimerii acrilat de metil/dodecatriene [305], copolimerii clorurii de viniliden [306], polimetacrilații izomeri (primari, secundari și terțiari [307]), derivații celulozici [308], polizaharide [309] etc.

Pentru a mări precizia în determinarea stabilității termice, adeseori se folosesc mai multe criterii fie deduse numai din curbe TG, fie comparîndu-le pe acestea cu cele evaluate cu ajutorul altor metode (termomecanice [310] etc.). Comportarea termică și termoxidativă a fost urmărită cu ajutorul metodei termogravimetrice pentru un număr foarte mare de polimeri [293, 311—329] (vezi tabelul V.5).

Datele experimentale arată că stabilitatea termică este dependentă de natura chimică a probei, de existența neregularităților în catenă, (heteroatomi [330], legături cap-cap, coadă-coadă, carboni terțiari), de stereoregularitate, reticulare [331], grad de cristalinitate, masă molară, impuritățile eventual prezente, materialele de umplutură [332] etc.

Prezența legăturilor slabe (defectele structurale) determină apariția a cel puțin două etape în descompunerea termică a polimerilor, prima etapă fiind caracterizată de energii de activare relativ mici [333]. În cazul copolimerilor, regularitatea catenelor fiind afectată, stabilitatea termică este în general mai mică decît a homopolimerilor și este dependentă de conținutul și de distribuția secvențială a comonomerilor [334]. Unii copolimeri

prezintă însă o stabilitate termică mai ridicată decît a homopolimerilor, atunci cînd este împiedicată desfășurarea reacției tip „fermoar" de descompunere [335].

După viteza pierderii în greutate polimerii pot fi clasificați în trei grupe:

a) polimeri care se descompun într-un interval îngust de temperatură, conducînd la un conținut mare în monomer (exemplu: PMMA, Pα-MS, PS, rășini acetal);

b) polimeri care se descompun într-un interval larg de temperatură datorită sciziunii întîmplătoare a catenei (PE, PP), conducînd la o diversitate mare de produși;

c) polimeri care se descompun în două stadii (PVC, PVAc, nylon, poliuretani, policarbonați etc.).

Polimerii de polimerizare sînt mai puțin stabili decît cei obținuți prin policondensare. Introducerea ciclurilor aromatice în catena principală mărește mult stabilitatea termică (polimeri termostabili [337]).

Deși rezultatele termogravimetriei sînt puternic dependente de factorii instrumentali, astfel că, în general, nu se poate recomanda compararea termogramelor obținute cu aparate diferite, există totuși publicate un număr foarte mare de curbe TG și DTG, care însă nu se pot utiliza decît pentru aprecieri calitative [291, 338].

Caracterizarea stabilității și a comportării la oxidare nu se deosebește de cea prezentată mai sus, privind stabilitatea termică a polimerilor.

V.2.2. Determinarea conținutului de umiditate sau a altor ingrediente

Termogravimetria poate fi utilizată pentru determinarea aditivilor organici și anorganici conținuți în recepturile polimere. De obicei substanțele cu masa molară mică (plastifianți, monomer rezidual, apă, alte substanțe absorbite etc.) se volatilizează înainte ca descompunerea să aibă loc, iar din pierderea în greutate corespunzătoare acestui stadiu se poate evalua conținutul procentual al ingredientelor [301, 339].

Dacă polimerul conține o umplutură care este stabilă termic sau se descompune la temperaturi superioare celei de descompunere a polimerului (SiO_2), atunci aceasta se poate aprecia din cantitatea de reziduu [339].

V.2.3. Analiza cantitativă a diferitelor sisteme de copolimeri și amestecuri de polimeri

Determinările de acest tip se bazează pe faptul că amestecurile de polimeri și copolimeri prezintă fie o comportare diferită față de cea a homopolimerilor, fie una intermediară [301]. Ele se pot utiliza mai ales în cazul cînd diferă cantitățile de produși volatili și pierderile în greutate au loc în regiuni de temperaturi distincte. Exactitatea determinărilor este destul de bună (astfel, de exemplu, pentru copolimerii acetat de vinil-etilenă, diferența între conținutul de acetat de vinil măsurat prin metode chimice și din date TG este de maximum 0,3% [301]).

S-au analizat de asemenea copolimerii: etilenă/propilenă [340], stiren/divinil și trivinilbenzen [341], S/B și S/AN [342], S/α-MS/MMA

[343], copoliamide [344], acetat de vinil/maleat de dimetil [345], copolimeri cu fluor [346].

Amestecurile de polimeri sînt mult mai uşor de examinat deoarece componenţii îşi manifestă mai frecvent comportarea individuală. Curbele TG ale copolimerilor fiind diferite de cele ale amestecurilor, ele pot fi utilizate pentru determinarea cantitativă a componenţilor din amestecuri de cauciucuri [347], de diferite polietilene [348] etc.

V.2.4. Studiul reactivităţii polimerilor

Astfel de studii prin TG sînt încă foarte puţin dezvoltate. Aprecierea reactivităţii se bazează pe compararea energiilor de activare evaluate din date termogravimetrice [349].

V.2.5. Utilizarea calculatoarelor în termogravimetrie

Cele mai frecvente aplicaţii ale calculatoarelor în termogravimetrie sînt legate de scurtarea timpului necesar pentru evaluarea parametrilor cinetici. Aceasta se poate realiza prin: cuplarea directă a unui calculator la termobalanţă pentru acumularea datelor [350], prelucrarea datelor extrase din înregistrările TG, folosind diferite ecuaţii pentru descrierea cineticii de reacţie [351] şi verificarea valorilor parametrilor cinetici prin recalcularea curbei TG [352].

Acest gen de aplicaţii ale calculatoarelor poate fi considerat pasiv; dacă calculatorul intervine în controlul preciziei aparaturii, aplicaţia lui este activă [352]. O primă încercare de a mări aportul calculatoarelor în creşterea performanţei aparaturii aparţine lui Gayle şi Egger [353] care studiază, cu ajutorul calculatoarelor, influenţa variabilelor experimentale asupra valorilor parametrilor cinetici.

V.3. Aplicaţii ale metodelor EGD şi EGA în studiul descompunerii termice a polimerilor

Printre aplicaţiile metodelor EGD în studiul polimerilor se pot cita:

1) identificarea şi caracterizarea probelor polimere;
2) studii privind efectul detaliilor structurale asupra comportării termice şi termoxidative;
3) detectarea impurităţilor volatile din probele polimere;
4) studii privind efectul compoziţiei şi structurii copolimerilor;
5) stabilirea mecanismului reacţiilor de descompunere termică sau termoxidativă.

Identificarea şi caracterizarea probelor polimere se bazează pe compararea numărului vîrfurilor EGD şi a temperaturilor caracteristice aces-

tora. Dacă probele de studiat nu diferă prea mult între ele, atunci se pot compara suplimentar şi înălţimile sau ariile vîrfurilor EGD (de exemplu, cauciucul vulcanizat şi nevulcanizat).

Dacă în prealabil s-a realizat o etalonare a indicaţiilor vacuummetrelor, atunci se pot efectua determinări cantitative, întrucît aria de sub curba EGD este proporţională cu cantitatea de material volatil degajat.

Orice polimer prezintă o curbă EGD specifică, după cum rezultă din figura V.14, ceea ce permite identificarea atît a polimerilor ca atare, cît şi în amestec.

Poziţia şi forma vîrfurilor din curbele EGD pot oferi indicaţii asupra stabilităţii termice a homo- şi copolimerilor [354], compoziţia copolimerilor [356, 357], precum şi a amestecurilor [355].

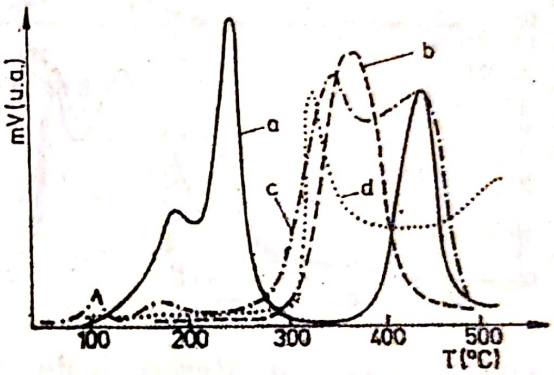


Fig. V.14. — Curbele EGD termomanometrice pentru: a — poli(terţ-butil metacrilat) şi b — cauciuc natural, 25 mg; c — poli(metacrilonitril) şi d — PAN, 50 mg la $\beta = 10°/min$ [358].

Copolimerii prezintă, în general, curbe cu două vîrfuri care pot fi atribuite homopolimerilor corespunzători. Cu creşterea conţinutului de comonomer, temperatura vitezei maxime de volatilizare se deplasează, de obicei, spre temperaturi mai mici (copolimeri VAc/S, E/VAc şi VAc/VC), cunoscîndu-se totuşi şi unele excepţii (copolimeri VAc/MMA la conţinuturi mici de acetat de vinil). În schimb, cresc vitezele de descompunere (pante mai abrupte). La conţinuturi mai mari de comonomer, datorită influenţei unităţilor structurale adiacente, mecanismul de reacţie este complet schimbat, curbele prezentînd un singur vîrf specific fiecărei compoziţii a copolimerului, observîndu-se uneori şi formarea unor produşi noi (copolimeri MMA/VAc).

Indicaţii cu privire la *mecanismele reacţiilor de descompunere termică* se pot obţine prin aplicarea tehnicii termomanometrice cu condensare fracţională. Spre exemplificare, în figura V.15 se compară curbele EGD termomanometrice pentru descompunerea polietilenei şi polipropilenei [358].

Se ştie că prin înlocuirea hidrogenului din polietilenă cu gruparea CH_3 (în polipropilenă) se reduce importanţa reacţiilor de transfer intermolecular, crescînd ponderea reacţiilor de depolimerizare. Din această cauză se obţine, în cazul polietilenei, o cantitate mai mare de fracţiune „rece" deoarece transferul de lanţ conduce la fragmente relativ mari de catenă. În schimb, în cazul polipropilenei, cantitatea de material volatil este mai mare, iar curbele de condensare obţinute la diferite temperaturi nu mai coincid ca în cazul polietilenei.

Indicații foarte prețioase se pot obține și în cazul unor mecanisme de reacție mai complexe, ca de exemplu la descompunerea poliizobutilenei, a alcoolului polivinilic, a polimetacrilatului de etil, a polimetilvinilcetonei etc. [356].

Avantajul utilizării pentru studiul descompunerii termice a polimerilor a tehnicilor de lucru bazate pe măsurarea și analiza produșilor volatili constă în posibilitatea de a determina cantitativ și de a indentifica, atît fracțiunile volatile, cît și cele nevolatile, prin cuplarea cu alte tehnici de studiu. Multitudinea de informații astfel obținute permite stabilirea unor corelații între comportarea termică și structura chimică, compozițională, secvențială și morfologică a homopolimerilor, copolimerilor și a amestecurilor de polimeri.

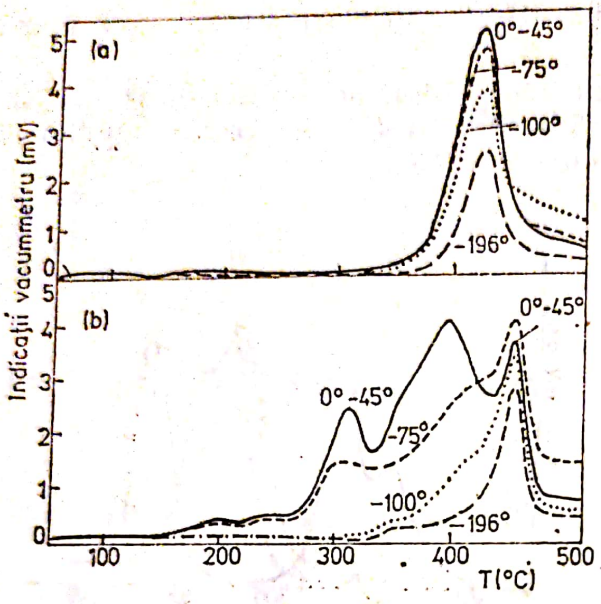


Fig. V.15. — Curbele EGD termomanometrice obținute la $\beta = 10°/min$ într-un sistem cu condensare fracționată a produșilor volatili la temperaturi de 0, −45, −75 și −100°C. a—PE, pulbere 100 mg; b — PP, granule 50 mg [355b].

V.4. Aplicații ale tehnicilor cuplate (simultane sau combinate) în studiul polimerilor

De obicei, prin cuplarea diferitelor metode de investigație se reușește să se elucideze diverse aspecte structural morfologice; pentru aceasta trebuie să se aleagă însă metode adecvate.

Astfel, valorile gradului de cristalinitate, corespunzînd la diferite grade de ordine nu vor concorda decît atunci cînd metodele vor avea sensibilități comparabile pentru același tip de ordonare (bi- sau tridimensională). Din această cauză valorile obținute din datele calorimetrice trebuie corelate numai cu cele optice, dilatometrice sau de densitate și nu cu cele obținute din determinările de raze X, spectroscopie RMN, IR etc. Cuplarea diferitelor tehnici este însă foarte avantajoasă la studiul descompunerii polimerilor. O schemă a posibilităților de utilizare a unor tehnici cuplate în studiul degradării polimerilor este redată în pagina următoare.

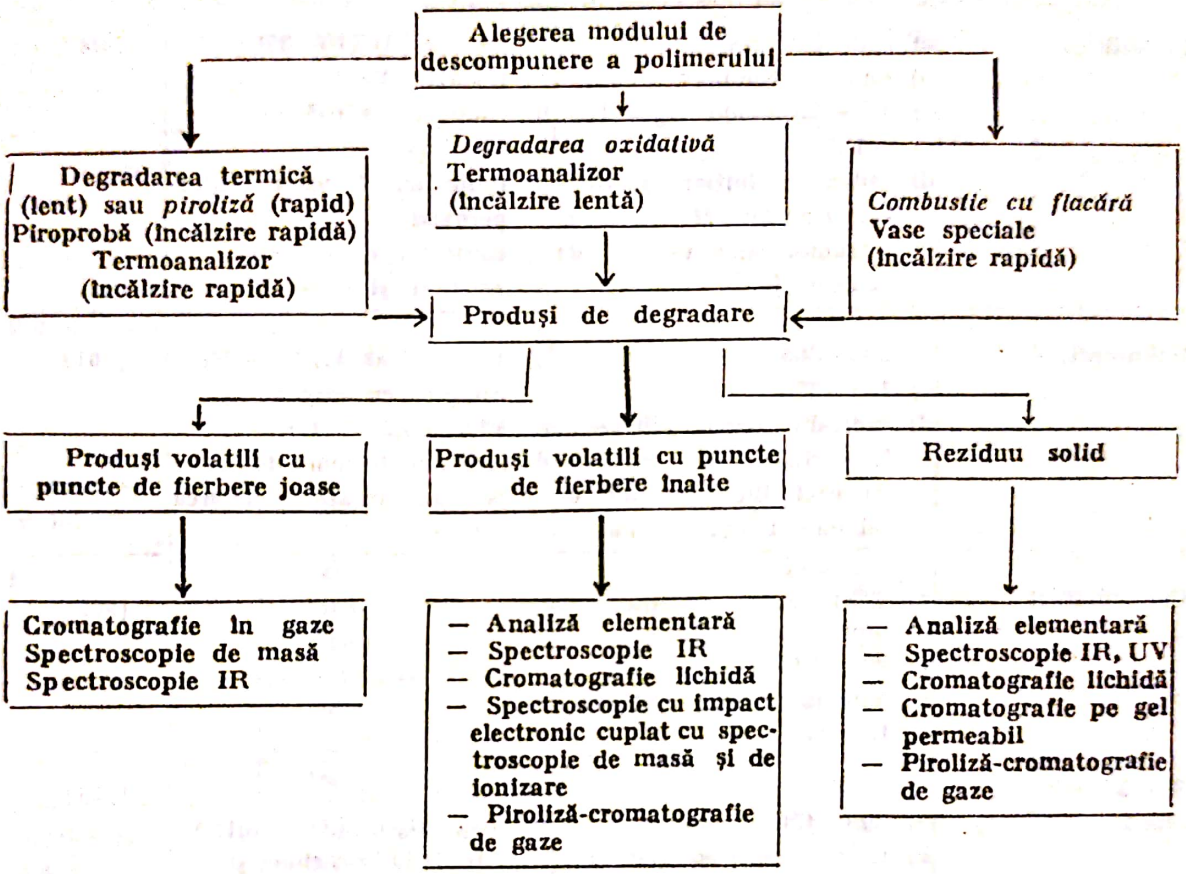
Utilizarea tehnicilor cuplate (simultane sau combinate) prezintă următoarele avantaje:

— se pot interpreta corect rezultatele, mai ales în privința cristalinității polimerilor și a complexității proceselor de degradare. De asemenea,

se ușurează mult studiile cinetice, ținînd seama că valorile parametrior cinetici evaluați după o singură tehnică variază de multe ori în limite foarte largi;

— dacă prima condiție (interpretarea corectă) este realizată, se pot stabili și mecanismele de reacție;

— se pot efectua studii complexe privind influența diferiților factori asupra structurii și morfologiei probelor studiate, care la rîndul lor



determină comportarea la degradare, în final putîndu-se stabili concluzii asupra structurii homo- și copolimerilor.

Pe baza rezultatelor obținute prin mai multe metode s-a putut aprecia comportarea la degradare termică și termoxidativă a unor clase largi de homopolimeri, unele rezultate fiind sumarizate în tabelul V. 5.

Pe baza rezultatelor prezentate în tabelul V.5 se pot trage următoarele concluzii:

1) există foarte puțini polimeri care prezintă mecanisme simple de degradare (PMMA, PVC, PVAc etc.), în majoritatea cazurilor intervenind reacții de transfer inter- și intramolecular care complică mecanismul de reacție. Pot avea loc de asemenea concomitent sau succesiv mai multe procese;

2) distrucția termică și termoxidativă a majorității polimerilor decurge după un mecanism radicalic;

3) la temperaturi joase, mecanismele de inițiere ale descompunerii pot fi împărțite în două grupe: a) prin sciziune întîmplătoare și b) prin inițiere la capete. Ca reacții intermediare, reacțiile de transfer de lanț sînt

TABELUL V.5

Sumarul rezultatelor privind comportarea termică și termoxidativă a polimerilor. a) temperaturi de descompunere; b) produși; c) energii de activare în kJ/mol.; d) considerente asupra mecanismului de reacție

Polimer	Caracteristici ale comportării la descompunere: termică	Caracteristici ale comportării la descompunere: termoxidativă	Bibliografie
Polietilenă	a) 350—450; 500 b) amestec complex c) $E_i = 257-300$; $E_p = 100-105$ d) radicalic; inițiere statistică, transfer H inter- și intramolecular urmat de sciziune β	a) 2 etape: I) 340—370 II) 370—450 b) compuși cu oxigen c) 63—125 d) radicalic, formare hidroperoxizi controlat de difuzie sciziune și reticulare	[360]
Polipropilenă	a) 305—365 c) 155—270 d) radicalic: depolimerizare și izomerizare cu migrarea valenței libere a radicalului de-a lungul catenei	a) I) 270—300; II) 310—360 b) compuși cu oxigen c) 52,3; 93,2; 114,5 d) radicalic, formare de hidroperoxizi urmată de ruperea catenei	[361]
Poliizobutilenă	a) 298; b) monomer c) 205—218 d) depolimerizare; lanț cinetic scurt		[362]
Poli-3-metil-butenă-1	a) 300—450 b) diizopropilciclopropan și alte hidrocarburi	a) ~100 b) CO_2, H_2O, CO, cantități mici de hidrocarburi și compuși cu oxigen c) 60,6—84,4 d) autocatalitică, prin radicali alchil și alcoxi	[363]
Polibutadienă și poliizopren	a) 325—400 b) monomer, dimeri, polimer ciclizat d) temperaturi joase: reticulare apoi ruperea catenei în poziția β față de dubla legătură, recombinări		[364]
Poli-4-metil-pentenă		b) acetonă, apă, hidrocarburi și reziduu cu grupe carbonil c) 84—90; d) oxidare la C terțiar din catena principală	[359]

Tabelul V.5 (continuare)

1	2	3	4
Polistiren	a) <370; b) 40% stiren, dimeri; c) I) 108—140, II) 209±21; d) sciziune întîmplătoare; lungimea lanțului cinetic 40—1000; transferul de lanț concurează depolimerizarea	a) 175 (în oxigen) b) stiren, benzaldehidă, acetofenonă, alți produși c) 73—134, variază cu $\overline{M}_w$ d) hidroperoxizi, transfer inter- și intramolecular	[365]
Poli-alfa-metil stiren	a) 240—260 b) 95% monomer c) 209—271 d) depolimerizare		[366]
Polivinil-toluen	a) 270 b) aldehide și cetone aromatice c) I) 105, II) 209—263		[367]
Derivați ai polistirenului	a) 386 c) 162—192	c) 150—440 d) peroxizi	[318] [368]
PVC	a) 260 — două trepte b) HCl, produși aromatici, reziduu tip grafit c) 134—209 (depinde de defecte) d) dehidroclorurare prima treaptă apoi sciziune	a) 250 — două trepte b) HCl, CO_2, produși aromatici d) radical-ionic; HCl catalizează descompunerea	[259] [369]
Policlorură de viniliden	a) 190—240 b) HCl; polimer reticulat c) 117 d) dehidroclorurare, condensarea secvențelor conjugate	viteza de reacție este mai mare autocatalitică	[370]
Polifluorură de vinil	a) 300 b) HF c) 209	a) 175	[371]
PTFE	a) 509 b) 95—97% CF_4, C_2F_4, C_2F_6 etc. c) 309—355 d) ruperea legăturii C—C; depolimerizare și transfer de lanț	a) 575; 512 b) CF_4, COF_2, CO_2	[372]
Politrifluorcloretilenă	a) 412 c) 84—125; d) sciziune întîmplătoare	c) 150—250	[373]

1	2	3	4
PVAc	a) I) 250–410 ; II) 410–508 ; III) 508–600 b) 90–95 % CH_3COOH, CO_2, CH_4, cetene c) $E_i = 139$; $E_p = 85{,}3$ d) iniţiere la capăt sau statistică fără ruperea catenei	a) 190–210 c) 234–272 $E_0 = 288$	[313] [374]
PVOH	a) 230–400 b) H_2O, aldehidă acetică şi propionică d) reacţii competitive : deshidratare, depolimerizare, condensare şi oxidare	a) 200–600 c) 96–105 ; 158–263 variază cu M_w şi structura chimică	[375]
Acid poliacrilic	b) H_2O, CO_2, toluen d) decarboxilare şi deshidratare cu formare de anhidride	b) H_2O, CO_2, toluen c) 80–82	[376] [377]
Acid polimetacrilic	a) I) 180–260 ; II) 260–350 ; III) 375–475 b) anhidridă polimetacrilică, H_2O, CO, CO_2, toluen, CH_3OH, monomer c) 81,5–87,8 d) ciclodeshidratare şi decarboxilare		[377]
Poliacrilaţi	a) 210–243 ; II) 260–300 b) CH_4, monomer, alcoolul corespunzător grupei alchil, anhidride, CO_2, compuşi oxigenaţi, cetene d) radicalic cu transfer inter- şi intramolecular, sciziune, reticulare şi ciclizare	a) 220–300 b) CO_2, H_2O alţi produşi de oxidare nu rezultă monomer c) 117 d) atacul O_2 are loc la C terţiar formînd peroxizi — radicalic	[378] [379]
PMMA	a) 300–375 ; b) monomer ; c) $E_I = 75–130$; $E_{II} = 253–321$ d) depolimerizare — radicalic I) iniţiere la capăt — reacţie rapidă ; II) iniţiere întîmplătoare — reacţie lentă	b) monomer c) 134	[380]
Alţi polimetacrilaţi	a) 330 b) eteri c) 140–192 d) depolimerizarea parţial împiedicată		[381]

1	2	3	4
PAN	a) I) 200—270; II) 270 (250) —308 b) HCN, NH_3, nitrili, reziduu solid c) 63—180 $E_0 = 250$ d) ciclizare — structuri naftiridinice; grafitizare	a) 180—200 c) 171—217 d) idem descompunere termică	[47] [382]
Polimetacrilonitril	a) 315—365 b) monomer, HCN, NH_3, nitrili d) ciclizare + depolimerizare		[383]
Polibenzil poli-*p*-xilen	a) 335—370 b) benzen, toluen, xileni, CH_4 c) $E_I = 100$; $E_{II} = 311,4$ d) radicalic, disproporționare și transfer H de la grupele $-CH_2-$	a) 330 b) benzofenonă, acid benzoic, H_2O, aromatice c) 60,6 d) atacul oxigenului la grupa $-CH_2-$	[319] [384]
Rășini fenolformaldehidice	a) I) 200; II) 300—370 c) 25—50 d) reticulare; reformare; carbonizare	a) I) 260—400 c) 46—100	[325] [385]
POM	a) 180—195 b) monomer ș.a. c) depinde de grupa finală d) depolimerizare inițiere la grupele: —OH de la capete, alte grupe, statistic	a) 120; 160—180 b) CH_2O, compuși de oxidare cu grupe —OH c) 67—155 d) depolimerizare și oxidare prin peroxizi	[246] [386]
Poliacetaldehidă și poliizobutiraldehidă	a) 50—130 b) monomer c) 58,5—95,3 d) ca POM	c) 67—117	[387]
Poliacroleină		a) I) 50—120; II) 120—200; III) 200—360 b) CO, CO_2, CH_2O, acroleină, acizi alifatici superiori c) 54—59 d) oxidarea dublei legături	[387]
PEO PPO Polifenilen oxid	a) 338—427 b) H_2, CH_4, CO, CH_2O, CO_2, C_2H_5OH etc. c) 188—203 d) ruperea legăturii C—O	b) C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, propilenoxid, acetaldehidă, eteri și cetone c) 92	[389] [388]

1	2	3	4
Alţi polieteri	a) 350—465 b) CO, CO_2, H_2, CH_4, monomeri, aldehide c) 84—209 d) radicalic, iniţiere statistică	a) 250 b) peroxizi d) radicalică cu formare de peroxizi autocatalitică	[257] [390] [391]
Polietilentereftalat	a) 445 b) H_2O, CO_2, fenol, crezoli ş.a c) 200 d) ruperea grupării ester, transfer de lanţ	a) 280—300 b) H_2O, CO_2, acetonă, benzen ş.a. c) 177 d) formare de hidroperoxizi	[351] [392]
Alţi poliesteri (etilen adipat, sebacat, ftalat)	a) 200—300; II) 300—430 b) oligomeri, anhidridă ftalică ş.a. c) 117—155 d) ruperea lanţurilor legăturilor ester		[262] [317] [393]
Policarbonaţi	a) 310—400 (340—380) b) fenol, izopropilfenol, bisfenol A c) 105—125, 163 d) condensare şi reticulare tridimensională	a) 200 b) CO_2, CO, H_2O, combinaţii carboxilice, difenilpropan c) 153 d) hidroperoxizi, depolimerizare, sciziune întîmplătoare, hidroliză şi alcooliză	[252] [394] [395]
Poliuretani diferiţi	a) 200—250; 345—357; 450—500 b) amine, CO_2, izocianat, glicol, monomeri, volatilizare completă c) funcţie de structură d) temperaturi mici, ruperea legăturii uretanice şi ruperea legăturilor metilenice prin extracţia de H	a) 255—310 b) HCN, CO, CO_2, combinaţii carbonilice c) 71—75 d) reticulare şi carbonizare	[245] [248] [311] [396]
Poliamide alifatice diferite	a) I) 220—300; II) 305—500 b) H_2O, CO_2, NH_3, monomer reziduu carbonic c) 117—167; 84—134 d) formarea monomerului; reticularea şi ciclizarea duc la reziduu	a) 200; 305 b) HCN şi NH_3 în cantităţi mai mari decît în mediu inert c) 134—205; 58—96 d) atacul O_2 are loc la H mobil vecin cu grupa NH	[272] [320] [397] [398]
Poliamide aromatice diferite	a) 278—280; 335 arilalifatice, aromatice 430, 480, 520 b) amestec complex c) funcţie de structură d) termostabile: $T = 350°C$; reacţii de hidroliză, acidoliză, aminoliză; $T = 350°C$: ruperea homolitică a legăturii amidice	a) 350—380; aromatice 390, 420, 450 b) compuşi oxidaţi; NO, NO_2 c) 125—208; 142; 159—234 funcţie de structură d) formare de hidroperoxizi, autocatalitic	[323] [399]

Tabelul V.5 (continuare)

1	2	3	4
Poliimide diferite	a) I) 375 II) 375—450; III) 450—550; bis-maleimide: 430—460 poliesterimide: 530—555 b) I CO_2; II CO_2, CO ş.a. 45% reziduu carbonic c) 205—238; 309 d) radicalic; ruperea homolitică a legăturii imidice la $T = 450°C$	a) 420; cu O_2 în catenă 280—500; poliesteramide 460—500 b) CO, CO_2, peroxizi ciclici, HCN c) 84—138, 719 d) oxidarea legăturii imidice	[322] [327] [400]
Poliamidimide	a) 430—460 b) amestec de produşi volatili c) 155—247	a) 420	[401]
Polibenzimidazoli diferiţi	a) 500; 560; 475 b) NH_3, HCN, CO, CO_2, hidrocarburi, H_2O, reziduu carbonic c) 139; 120; 242 d) $T = 400°C$, nu apar modificări structurale, $T = 500°C$, hidroliza heterociclului	a) 400—500; 500; 540 b) H_2O, CO_2, HCN, NH_3 c) 146—159; 150—251 d) radicalic, ruperea ciclului imidazolic la legătura C—N	[253] [254] [342] [402] [403] [404]
Polien arilene	a) $T = 400°C$ b) volatile, alcooli, C_2H_5OH, CH_3OH, c) ruperea grupărilor laterale	a) 375—465	[253] [405]
Polisiloxani	a) I) 300—375, II) 375—450; III) 450—500 b) depinde de tip; siloxani inferiori, reziduu carbonic c) variază cu structura şi $\overline{M}$ d) ruperea legăturii siloxanice, depolimerizare şi structuralizare	a) 70—133; 89—153; 135—240 d) oxidarea grupelor alchil, peroxizi	[255] [315] [406] [407]
Polimeri cu fosfor diferiţi	a) 220—250; 430—470; 490—580 b) aldehide, cetone, volatile toxice c) 284—293 d) scade masa molară, grupările P—O—P măresc stabilitatea	a) 230; 350—400 b) CO, CO_2, CH_4, hidrocarburi c) 46 d) reticulare; stabilitatea depinde de masa molară şi poziţia grupelor amino şi cu fosfor	[325] [408]
Polimer cu sulf (polisulfuri, polisulfone, sulfonamide)	a) 220—260 I) 280—310 II) 350—600 b) CH_2S, dimeri, trimeri, H_2S ş.a. c) 105—210; 155; 209—293 d) ruperea homolitică a legăturii C—S în porţiunea alifatică	a) 280—320 (330) b) amestec complex c) 84—125; 42—125; 117—276 d) autocatalitic; se oxidează grupele CH_2	[325] [409] [410] [411]

1	2	3	4
Celuloză, diferite tipuri şi provenienţe	a) 100—600 ; 250—300 b) 59 produşi : 50% levoglucosan c) 84 ; 63—650 ; 192—630 etc. d) ruperea heterolitică a legăturii glicozidice urmată de aromatizare Stabilitatea termică variază în ordinea : hemiceluloză < lignină < celuloză. Levoglucosanul se formează prin rearanjarea 1,4-anhidro-α-D-glucopirosan	a) 200 b) levoglucosan şi cetone d) oxigenul catalizează descompunerea	[412]
Celuloză modificată	a) 340—362 ; 247—339 c) 142—263 ; 96—267 d) ruperea legăturii C—O şi regenerarea celulozei	a) I) 270—410	[257] [258] [321] [413]
Derivaţi celulozici triacetat trinitrat tricloroacetat	b) acid acetic NO_2, NO, CO, CO_2, H_2O c) 155—163 d) se rup grupele laterale	a) I) 270—410 II) 440—580 c) 191—233	[266] [414]

favorizate de durata de viaţă mai mare a radicalilor, de prezenţa hidrogenului terţiar, de existenţa neregularităţilor în catenă etc.;

4) polimerii reticulaţi sau care se reticulează în timpul degradării, dau reziduuri carbonizate, în timp ce polimerii liniari tind spre volatilizare completă. Termostabilitate mare prezintă polimerii aromatici cu un grad mare de condensare a ciclurilor, substituenţii simetrici şi procent mic de hidrogen. Neregularităţile structurale şi alte grupe reactive duc la scăderea stabilităţii termice;

5) degradarea termoxidativă începe de obicei cu formarea hidroperoxizilor, care prin descompunere generează radicali;

6) descompunerea termoxidativă are loc la temperaturi mai joase decît cea termică;

7) mecanismele de reacţie cuprind mai multe reacţii elementare, fiecare etapă fiind caracterizată de parametrii cinetici corespunzători, de aceea descrierea degradării, cu evaluarea tuturor parametrilor, este practic imposibilă;

8) energiile de activare prezentate în tabel au sensul de valori globale, fără o semnificaţie fizică precisă. Ele sînt puternic dependente de caracteristicile probei (masă molară, neregularităţi structurale şi morfologice) şi de parametrii operaţionali (viteză de încălzire, grad de descompunere), de aceea, în majoritatea cazurilor, datele din literatură sînt con-

tradictorii. În foarte rare cazuri s-au putut evalua energiile caracteristice etapelor de inițiere (E_i) și de propagare (E_p).

Necesitatea utilizării unor tehnici cuplate este cu mult mai stringentă în cazul analizei sistemelor mai complexe, amestecuri de polimeri sau copolimeri, pentru care se urmărește stabilirea unor corelații între structură, morfologie și proprietățile acestora.

Amestecuri. Utilizarea unei singure metode sau a unor metode înrudite pentru studiul amestecurilor de polimeri poate conduce la interpretări simpliste. De exemplu, studiile privind comportarea termică prin metodele EGD și EGA ale mai multor sisteme polimere [415] au arătat că, componenții se influențează sau nu reciproc, datorită interacțiunii radicalilor, fără a se explica de ce interacțiunea acestora este predominantă la anumite amestecuri, diferind în natură sau compoziție.

Prin cuplarea tehnicilor diferite și mai ales prin utilizarea microscopiei și studiilor termodinamice în soluție, s-a găsit o corelație directă între comportarea la descompunere, distribuția fazelor și diferitele tipuri de interacțiuni între componenți.

Cu cît fazele sînt mai fin dispersate, cu atît influența reciprocă a componenților este mai puternică. Această interdependență reiese clar din figura V. 16 unde este reprezentată o diagramă de „compatibilitate" — variația energiei de activare a degradării termice funcție de compo-

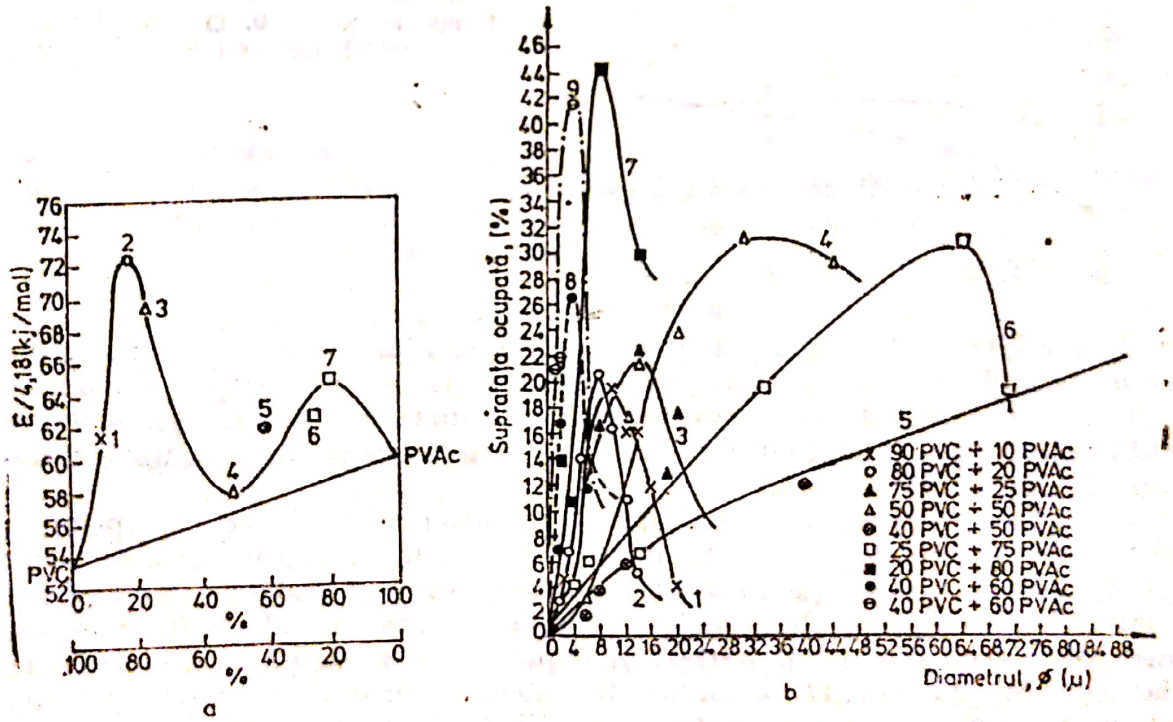


Fig. V.16. — Variația cu compoziția amestecului de polimeri a următoarelor mărimi: a) energia de activare globală de descompunere; b) distribuția fazelor pentru sistemul binar PVC — PVAc [416].

ziție — pentru sistemul PVC/PVAc(a) și distribuția fazelor pentru diferite rapoarte de amestecare ale aceloraşi componenți (b). Se poate remarca, că pentru abateri maxime ale energiilor de activare globale de la aditivitate diametrul particulelor este mic, iar distribuția fazei disperse este foarte îngustă [267, 416].

Mai mult, modificarea în timp sau sub influența factorilor externi (temperatură, acțiuni mecanice), a distribuției fazelor, datorită evoluției sistemului către starea de echilibru termodinamic (separarea în faze), este bine sesizată de variația caracteristicilor termice (temperaturi de transformare, călduri de transformare etc.). Astfel, de exemplu, valorile energiilor de activare ale sistemelor care prezentau abateri negative de la aditivitate cresc, în timp ce acelea ale sistemelor cu abateri pozitive scad (fig.V.17).

Copolimeri. Copolimerii prezintă o comportare diferită la degradare după cum sînt de tipul bloc, grefați sau statistici. De obicei, copolimerii

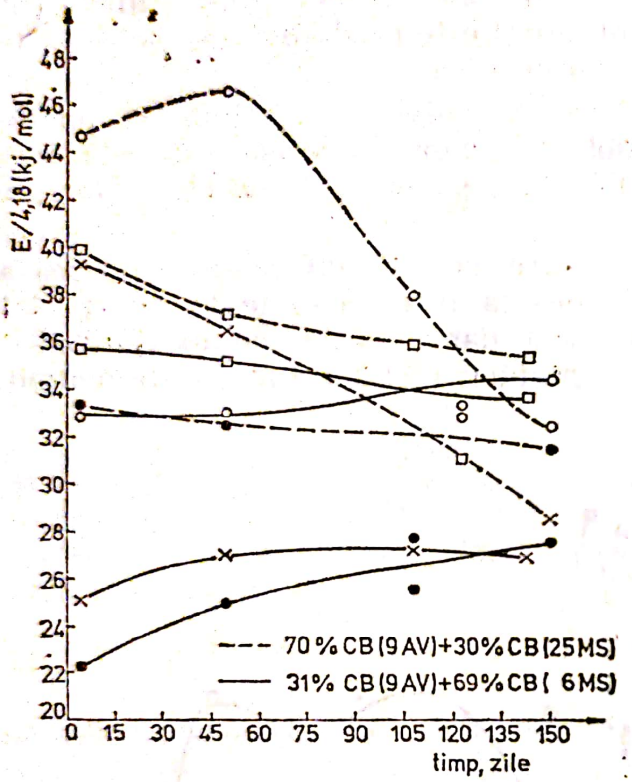


Fig. V.17. — Variația în timp și cu tratamentul termic a energiei globale de activare corespunzătoare primei etape de descompunere a unui amestec pseudocompatibil (—) și incompatibil (---) pe bază de copolimeri binari ai acrilonitrilului. ● — netratat termic; tratat termic la: × — 100, ○ — 130, ⊡ — 160°C [267 c,].

grefați și bloc arată o comportare destul de similară cu aceea a amestecurilor de polimeri, în schimb copolimerii statistici se comportă complet diferit. Este firesc deci ca examinarea copolimerilor de structură necunoscută să înceapă cu compararea comportării termice cu aceea a unui amestec de compoziție similară.

Analiza calitativă și cantitativă a produșilor de reacție permite obținerea de informații asupra mecanismului de descompunere, puternic influențat de distribuția secvențelor în copolimerul statistic, iar apariția anumitor produși noi de reacție este condiționată de influența comonomerilor învecinați [417]. Astfel, în copolimerii acid metacrilic/metacrilat de metil se formează alcool metilic, dacă secvențele sînt scurte, iar dacă ele sînt lungi apare metacrilatul de metil dar la temperaturi mai ridicate decît în cazul PMMA [418].

În cazul copolimerilor acrilonitrilului cu cantități variabile de α-metilstiren (MS) sau acetat de vinil (VAc) s-a observat o modificare pronunțată a stabilității termice și a comportării la degradare în comparație cu cea a poliacrilonitrilului [419]. Această variație se datorește modificărilor în mecanismul de degradare a poliacrilonitrilului, prin întreruperea reacțiilor obișnuite de ciclizare, de-a lungul catenei, a grupelor nitril de către unitățile α-metil-stirenice, fapt ilustrat prin modificarea structurii pro-

dușilor de reacție, evidențiată în spectrele IR și în cromatogramele produșilor volatili, predominantă fiind reacția de sciziune a catenei.

Modificări similare se observă și în procesul de formare a fibrelor carbon, prin oxidarea diferiților copolimeri ai acrilonitrilului [420] și la descompunerea altor copolimeri ai acrilonitrilului [421—423]. Prin copolimerizarea acrilonitrilului s-a reușit astfel să se împiedice îngălbenirea fibrelor [348].

De obicei, comonomerul aflat în cantitate mai mică, acționează ca o verigă slabă, deci copolimerii sînt, în general, mai puțin stabili decît homopolimerii [424—428]. Dacă însă reacția principală de descompunere a homopolimerului este depolimerizarea, prin copolimerizare aceasta va fi încetinită sau împiedicată, astfel că stabilitatea termică crește (diferite cauciucuri [429], copolimeri acrilici [430, 431] și stirenici [432—437]) odată cu conținutul de comonomer. O îmbunătățire a stabilității termice reușește datorită împiedicării dehidroclorurării și în cazul copolimerilor clorurii de vinil [439, 440].

Aceste modificări în mecanismele de descompunere prin introducerea comonomerului în catenă nu pot fi evidențiate decît prin cuplarea mai multor metode de investigație.

BIBLIOGRAFIE

(indicațiile de literatură se prezintă selectiv)

1a. J. Chiu, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A-8**, 3 (1974).
b. W.W. Wendlandt, "Thermal Methods of Analysis", Second Edition, John Wiley & Sons, New York, 1974, p. 252.
c. W. Wrasidlo, *Fortsch. Hochpolym. Forsch.*, **13**, 99 (1974).
d. J. Mitchell, J. Chiu, *Analyt. Chem.*, **45**, 273 R (1973).
e. C.B. Murphy, *Analyt. Chem.*, **48**, 168R, 341 (1976).
2. B. Ke. "Thermal Analysis of High Polymers", Wiley Interscience, New York, 1964.
3. P.E. Slade, L.T. Jenkins, Ed., „Techniques and Methods of Polymer Evaluation", Marcel Dekker, New York, 1966.
4. R.F. Schwenker, "Thermoanalysis of Fibres and Fiber-Forming Polymers", Wiley Interscience, New York, 1966.
5. R.S. Porter, J.E. Johnson, "'Analytical Calorimetry", Plenum Press, New York, 1968, vol. 2, 1970.
6. L. Reich, S.S. Stivala, "Elements of Polymer Degradation", Mc Graw Hill, New York, 1971.
7. R.F. Schwenker, P.D. Garn, "Thermal Analysis", Academic Press, New York, 1969, vol. 1, Section 2.
8a. C.B. Murphy, "Differential Thermal Analysis", Editor R.C. Mackenzie, Academic Press, London, 1970, cap. 2—3; *Analyt. Chem.*, **38**, 443 R (1966); **40**, 380 R(1968); **42**, 268 R (1970); **44**, 513 R (1972).
b. K. Casey, "Chemistry in Canada", Chemical Institute of Canada, vol. 2, 1966.
9. H.J. Bittrich, R. Kind, Wissenschaft. a. Tech. Hochsch. Chem. Carl Schorlem., Leuna Merseburg, **11**, 225 (1969).
10. R.F. Schwenker, L.R. Beck, R.F. Zuccarello, *Amer. Dyestuff. Reptr.* **53**, 30 (1964).
11. G. Lipa, "Atlas of Thermoanalytical Curves", Akademiai Kiado, Budapest, începînd 1971, vol. I; vol. II în 1973 etc.

Scanned with OKEN Scanner

438a. N. Grassie, A. Heavney, *Europ. Polym. J.*, **10**, 415 (1974).
b. M.J. Hackathora, M.J. Brack, *J. Polym. Sci.*, **B-8**, 617 (1970).
c. W. Berger şi colab., *Faserforsch. Textiltech.*, **26**, 1 (1975).
d. N. Grassie, *Europ. Polym. J.*, **9**, 113 (1973).
e. H. Nagao, M. Uchida, T. Yamaguchi, *Kagu Kagaku Zasshi*, **59**, 458, 473 (1956).
f. N. Grassie, F. Farish, *Europ. Polym. J.*, **3**, 619 (1967).
g. N. Grassie, E.M. Grand, *Europ. Polym*, J., **2**, 255 (1966).
439a. G.A. Razuvaev şi colab., *Vlsokomol. Soedn.*, **12**, 821 (1970).
b. B.L. Joesten, N. W. Johnston, *J. Macromol. Sci.* **A-8**, 83 (1974).
c. J. Kuhik, M. Olos, M. Rusina, *Petrochemia*, **11**, 151 (1971).
440. B.B. Troitskii, *Tr. Khim. Khim. Technol.*, **2**, 109 (1974).

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul VI

ALTE METODE TERMICE DE ANALIZĂ

VI.1. Metoda termodilatometrică

Metoda termodilatometrică urmăreşte, în general, modificarea volumului unei probe cu temperatura. Volumul polimerilor variază cu temperatura datorită atît modificării distanţelor dintre atomi şi molecule, cît şi apariţiei unor transformări, ce pot interveni în timpul încălzirii, ca : modificarea stării amorfe, a gradului de cristalinitate, a celui de polimerizare etc. În consecinţă, prin metoda dilatometrică se pot pune în evidenţă tranziţia sticloasă şi transformările de fază ale polimerilor, vitezele de polimerizare, de cristalizare etc. Dilatometria a fost aplicată pentru prima dată de Starkweather şi Taylor [1] pentru măsurarea vitezei de polimerizare a acetatului de vinil. Ulterior ea a fost utilizată, în măsură crescîndă, pentru urmărirea cineticii proceselor de polimerizare. Ţinîndu-se cont de particularităţile proceselor de polimerizare, dilatometrele folosite pot fi clasificate după cum urmează [2] :

a) dilatometre pentru polimerizare în soluţie,
b) dilatometre pentru polimerizare în emulsie,
c) dilatometre pentru polimerizare cu catalizatori eterogeni,
d) dilatometre pentru sisteme înalt vîscoase.

În toate cazurile trebuie asigurate condiţii speciale privind eliminarea riguroasă a aerului sau a oricărei alte impurităţi, agitarea intensă pentru menţinerea omogenităţii sistemului şi transfer caloric cît mai bun etc.

În general, dilatometrele folosite pentru studiul cineticii proceselor de polimerizare sînt construite din vasul de reacţie propriu-zis, un dispozitiv pentru sesizarea modificărilor de volum, sisteme de umplere şi de agitare şi un dispozitiv pentru controlul temperaturii.

Construcţia unui dilatometru depinde de natura şi de tipul de date solicitate, iar mărimea şi forma vasului de reacţie vor fi dictate de următorii factori :

a) precizia urmărită,
b) modificarea de volum aşteptată,
c) cantitatea de căldură ce însoţeşte procesul de polimerizare,
d) necesitatea sau nu a agitării.

Pentru măsurarea modificărilor de volum, se urmăreşte deplasarea nivelului de lichid dintr-o capilară cu diametrul interior de 1—2 mm, ataşată reactorului. Temperatura trebuie riguros urmărită (cu o precizie de ± 0,01°C pentru observarea vitezei de polimerizare la conversii mici şi de ± 0,1°C în celelalte cazuri) pentru a preveni orice fluctuaţie a înălţimii meniscului lichidului din capilară (de obicei mercur). Cele mai multe dilatometre sînt prevăzute cu sisteme de înregistrare automată, fotografică

Scanned with OKEN Scanner

[3], folosind un transformator liniar diferenţial variabil [4], un fir de rezistenţă în contact direct cu mercurul din capilară, care transformă deplasarea lichidului din capilară într-un semnal electric măsurabil [5], sau un sistem de urmărire fotoelectric [6], care înregistrează poziţia meniscului mercurului din capilară.

În ceea ce priveşte interpretarea datelor dilatometrice problema esenţială în cazul studiilor reacţiilor de polimerizare, constă în stabilirea corelaţiei precise între densitatea soluţiei de monomer-polimer şi concentraţia polimerului.

Pentru cazul unei soluţii termodinamic ideale, aditivitatea volumelor de monomer şi polimer va permite utilizarea următoarei ecuaţii exprimată în termeni de densităţi

$$\rho_{ps} = 100/[(Wt\,\%\,p/\rho_p) + (Wt\,\%\,m/\rho_m)] \qquad \text{(VI.1)}$$

În această relaţie ρ reprezintă densitatea, $Wt\,\%$ conţinutul exprimat în % gravimetrice, ps soluţie de polimer, m monomer, iar p polimer.

Ecuaţia (VI.1) are însă o aplicabilitate limitată astfel că, s-a propus o relaţie empirică [6] bazată pe aditivitatea densităţii monomerului şi polimerului, de următoarea formă :

$$\rho_{ps} = [(Wt\,\%\,p)\,\rho_p + (Wt\,\%\,m)\,\rho_m]/100 \qquad \text{(VI.2)}$$

Efectuîndu-se calcule pentru polimerizarea stirenului cu ajutorul ecuaţiilor (VI.1) şi (VI. 2), s-a observat că diferenţa între valorile obţinute este mică în cazul unor conversii mici, atinge o valoare maximă la conversie medie, ca să scadă din nou la conversii mai ridicate.

Pentru calcularea conversiei procentuale se recomandă următoarea ecuaţie :

$$(Wt\,\%\,\text{polimer})_t = [(w_0 - w_t)/(w_0 - w_f)]\,F \qquad \text{(VI.3)}$$

în care w_0, w_t, w_f reprezintă respectiv greutatea iniţială, la timpul t şi finală a mercurului din capilară, iar F conversia procentuală a monomerului în polimer la sfîrşitul reacţiei.

Datele dilatometrice pot fi utilizate în studii de cinetică de polimerizare numai atunci cînd se cunosc exact factorii de conversie [7, 8, 9].

Trebuie subliniat că adesea este necesară o metodă absolută de determinare a gradului de conversie, folosindu-se în acest scop : titrarea monomerului rezidual, cromatografia, absorbţia UV, precipitarea polimerului etc.

Datorită erorilor care pot interveni uneori ($\pm 10\,\%$), în interpretarea datelor dilatometrice se recomandă efectuarea unor măsurători de etalonare prin determinarea densităţii unor soluţii de monomer — polimer, funcţie de concentraţie la temperatura momentană de reacţie.

Pentru studiul transformărilor de fază, al structurii sticloase, al vitezei de cristalizare etc., se utilizează dilatometre care diferă în ce priveşte construcţia de cele utilizate în studiul proceselor de polimerizare. Dilatometrele respective se clasifică în liniare, utilizate pentru studiul probelor în stare solidă [10—12], şi volumetrice [13], pentru studiul probelor în soluţie. Erorile care pot interveni în cazul utilizării dilatometrelor liniare se datoresc impreciziilor în măsurarea alungirii probei şi a temperaturii. Primele se pot aprecia utilizînd probe cu coeficient de dilatare cubică

Scanned with OKEN Scanner

cunoscut sau pot fi eliminate prin folosirea dilatometriei diferenţiale. Erorile legate de măsurarea temperaturii se datoresc fie utilizării unor termocuple neidentice, fie existenţei unor gradiente de temperatură de-a lungul probei, astfel că pentru prevenirea acestora din urmă se recomandă folosirea unor probe sub formă de filme sau fibre foarte subţiri şi introducerea probei în secţiunea cuptorului cu temperatura cea mai uniformă. Erorile dilatometrelor liniare pot fi de ordinul 2—5%, dar avantajele metodei constau în simplitatea aparaturii, posibilitatea utilizării pe un domeniu larg de temperatură (180—1000°C) şi a măsurării unor variaţii mari de volum. În cazul dilatometrelor volumetrice se folosesc „lichide dilatometrice" care trebuie să îndeplinească următoarele condiţii:

a) să nu reacţioneze chimic cu proba sau materialul vasului,
b) punctul de fierbere să fie mai mare decît temperatura de lucru,
c) să nu fie prea vîscoase la temperaturi joase şi
d) să aibă un coeficient de dilatare cubică cunoscut.

Ca exemple de lichide dilatometrice se pot cita: apa, alcoolul etilic, acetona, uleiurile siliconice etc.

Dilatometrele volumetrice sînt introduse în baia de lichid la temperatura de lucru. La citirea variaţiilor de volum funcţie de temperatură pot apărea erori datorită măsurării defectuoase fie a volumului, fie a temperaturii. Erorile pot fi micşorate dacă se agită lichidul din baia de încălzire şi asigurînd o viteză de încălzire riguros constantă. În cazul unor viteze mari de încălzire se recomandă folosirea probelor sub forme de pelicule.

Pentru a reduce pe cît posibil erorile de măsurare, construcţia dilatometrelor a suferit diferite modificări, în funcţie de fenomenele survenite în timpul încălzirii [14, 15, 16]. Astfel, Wendlandt [14] utilizează pentru detectarea tranziţiilor de fază un dilatometru, prezentat în figura VI. 1, cu înregistrarea automată a curbelor dilatometrice.

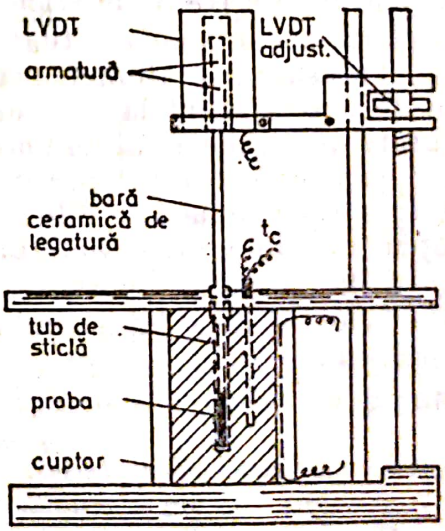


Fig. VI.1 — Schema detaliată a dilatometrului.

Instalaţia cuprinde un cuptor cilindric din aluminiu, proba se introduce într-un tub din sticlă pyrex, iar pe suprafaţa ei se aşază unul din capetele unei bare ceramice, celălalt capăt al barei fixîndu-se de armătura unui transformator diferenţial liniar variabil, LVDT.

Modificările de volum suferite de probă se transmit transformatorului LVDT, trec printr-un demodulator şi, în final, se înregistrează obţinîndu-se direct curba dilatometrică.

In cazul dilatometrului propus de Sauer [16], elementul de detectare a variaţiilor de volum este tot un transformator LVDT, legat direct de înregistrator, iar camera probei se încălzeşte sau se răceşte cu ajutorul unui gaz de circulaţie.

Pentru studiul vitezei de cristalizare a polimerilor Tung [15] a folosit un microdilatometru cu înregistrare, transformatorul LVDT fiind prevăzut cu un sistem de răcire pentru a preveni încălzirea lui excesivă prin transmisia căldurii de la baia de lichid în care este introdus braţul ceramic cu proba.

Metoda dilatometrică a fost utilizată şi pentru studiul compresibilităţii polimerilor în domeniul lor de topire [17—21]. Dilatometrul utilizat de Foster şi Griskey [17], pentru măsurarea compresibilităţii polimerilor la temperatură şi presiune ridicată, a fost folosit ulterior de Foster [18], Hang [19] şi Grindstoff [20] în acelaşi scop, găsindu-se că datele obţinute nu sînt comparabile în domeniul de topire. Surse importante de erori s-au datorat atît metodei folosite pentru controlul temperaturii, cît şi tehnicii de preparare şi pregătire a probelor, ajungîndu-se la concluzia că volumul specific al polimerilor cristalini depinde de structura lor, care variază cu istoria termică şi cu presiunea.

Waldman şi colaboratorii [21] aduc îmbunătăţiri dilatometrului folosit la studiul compresibilităţii polimerilor realizînd un control al temperaturii cu precizie de $\pm 0{,}01°C$, presiunea menţinîndu-se la o valoare indicată cu un sistem manometric hidraulic. Eroarea maximă în determinare a volumului specific la PE de înaltă densitate a fost de 0,03%, iar la măsurarea presiunii de 1 %, pentru presiuni pînă la 1000 atm şi pînă la 2 % pentru presiuni mai ridicate. Din curba dilatometrică s-a evaluat şi punctul de topire a probei, de 141°C, în concordanţă cu valorile obţinute prin alte metode. Miller [22], aplică tehnica dilatometrică alături de DTA şi DSC pentru punerea în evidenţă a factorilor ce influenţează forma curbelor la temperatura de tranziţie sticloasă (T_g).

Determinările s-au efectuat cu un analizor termomecanic Du Pont 941, avînd ataşat un dilatometru cu care s-au urmărit modificările de volum funcţie de temperatură la o viteză de încălzire de 2°/min. Proba a fost înconjurată de un material de umplutură, constituit din granule elicoidale de silice care au o comportare mecanică asemănătoare unui fluid. Calibrarea aparaturii se face cu bile de aluminiu sau plumb, iar una din sursele importante de erori la determinarea coeficientului de dilatare cubică, α, o constituie adsorbţia umidităţii pe materialul de umplutură.

Coeficientul de dilatare cubică, α, se evaluează cu ajutorul următoarei relaţii:

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dT} \qquad \text{(VI.4)}$$

în care V reprezintă volumul probei. Întrucît variaţia de volum se măsoară liniar, diferenţiala $\frac{dV}{dT}$ trebuie corelată cu mărimea $\frac{dL}{dT}$ şi ca urmare relaţia (VI.4) va deveni:

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot K \cdot \frac{dL}{dT} \qquad \text{(VI.5)}$$

în care K este o constantă dependentă de aria transversală a probei, de mediul de umplutură, de ansamblul în care se găseşte proba etc. Dacă se utilizează bile de aluminiu, K are valoarea cuprinsă între 0,75 şi 0,85, iar în cazul silicei, între 0,2 şi 0,5.

Rezultatele dilatometrice pentru cîţiva polimeri studiaţi sînt prezentate în figura VI.2.

Pentru studiul vitezei de cristalizare şi determinarea punctelor de topire se pot utiliza dilatometrele diferenţiale, care, prin cuplarea a două dilatometre, înlătură inconvenientul cauzat de volumul lichidului dilatometric ce înconjură proba (fig. VI. 3) [23]. Modificările survenite în volumul probei şi al lichidului dilatometric (mercur) sînt sesizate de un piston, a cărui deplasare este transformată într-un semnal electric de către un transformator LVDT. Al doilea dilatometru, B, identic cu primul, nu conţine

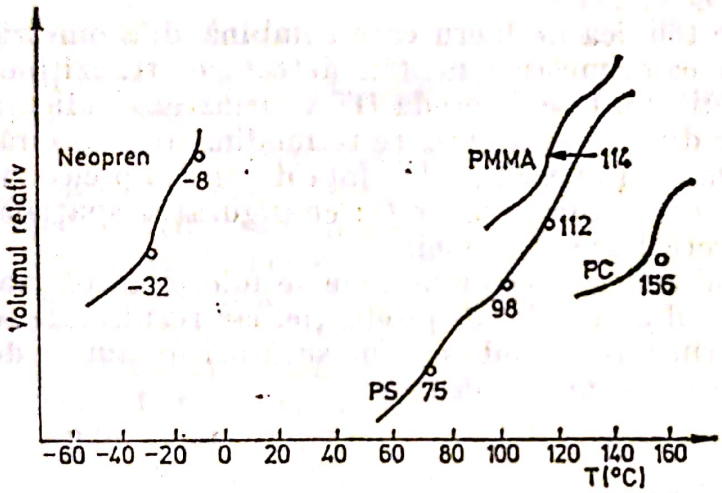


Fig. VI.2. — Rezultatele dilatometrice pentru patru polimeri: neopren, PMMA, polistiren (PS) şi policloropren (PC), încălziţi cu o viteză de 2°/min.

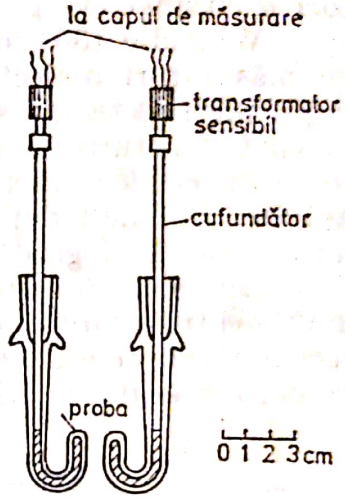


Fig. VI.3. — Schema unui dilatometru diferenţial.

decît lichidul dilatometric. Diferenţa dintre semnalele electrice ale celor două transformatoare este înregistrată funcţie de temperatură.

Cu ajutorul dilatometrelor diferenţiale au fost determinate şi punctele de topire, supunîndu-se proba mai întîi unei precristalizări şi apoi unei încălziri cu o viteză de 0,5°/min. Temperaturile de topire (T_t) s-au măsurat din intersecţia porţiunilor liniare ale curbei, obţinîndu-se în general o bună concordanţă cu valorile găsite prin alte metode.

Lee şi Simha [24] au utilizat metoda dilatometrică pentru punerea în evidenţă a fenomenelor de relaxare ce apar în domeniile temperaturilor joase.

Studiile experimentale au arătat că metoda dilatometrică conduce la rezultate mult mai sigure dacă ea este combinată cu alte metode termice de analiză.

Astfel, dilatometria combinată cu DTA [25], cu DTA, DSC şi microscopia electronică [26], cu DTA şi DSC [27, 28] sau cu TG şi DTA [29], ajută la elucidarea fenomenelor care se desfăşoară sub influenţa temperaturii. Prin combinarea dilatometriei cu DTA, DSC şi microscopie electronică [25] s-au studiat cristalizarea şi topirea unor probe de polietilenă liniară la presiuni ridicate pînă la 6 000 kg/cm². Dilatometria combinată cu metoda DSC s-a utilizat, de asemenea, la studiul influenţei tempera-

turii şi presiunii de cristalizare, pentru studiul cineticii de cristalizare şi al structurilor rezultate [28]. S-a ajuns la concluzia că efectul temperaturii şi presiunii de cristalizare poate fi corelat cu subrăcirea, definită ca diferenţa dintre temperatura de topire şi cea de cristalizare, folosind ecuaţia Clausius-Clapeyron. Mărirea subrăcirii conduce la o creştere a densităţii de nucleere, micşorîndu-se în felul acesta mărimea sferolitelor. În schimb, o creştere a presiunii nu are nici un efect asupra fenomenului de nucleere. Accentuarea subrăcirii conduce, de asemenea, la mărirea vitezei de creştere a sferolitelor şi la scăderea grosimii lamelare, a timpului de cristalizare şi a cristalinităţii procentuale.

S-a arătat, de asemenea, că metoda dilatometrică conduce la rezultate foarte bune, dacă se măsoară concomitent, pe aceeaşi probă şi alte mărimi caracteristice. Astfel, Paulik, Paulik şi Erdey [29] prezintă un dispozitiv anex pentru derivatograf care permite concomitent măsurători dilatometrice pe lîngă cele DTA.

Wrasidlo [30] foloseşte tehnica de lucru care combină dilatometria cu măsurători dielectrice şi calorimetrice pentru detectarea tranziţiilor în polimeri, la temperaturi ridicate. Dacă metoda DTA furnizează indicaţii privind structura polimerilor din punct de vedere termodinamic, măsurătorile dielectrice sugerează cum acţionează proba faţă de un cîmp electric aplicat, fenomen dependent de factori cum ar fi : configuraţia spaţială, masa molară şi gradul de reticulare a probei.

Din această cauză, combinarea acestor metode se foloseşte tot mai mult pentru studiul şi controlul proceselor de producţie, iar rezultatele se corelează cu cele obţinute prin alte metode ca : măsurători dinamice de relaxare mecanică, RMN, relaxare neutronică etc.

VI.2. Analiza electrotermică (ETA)

Metoda electrotermică se bazează pe studiul modificării proprietăţilor electrice ale polimerilor sub acţiunea agentului termic, ea fiind dezvoltată pentru studiul polimerilor folosiţi, atît ca atare, cît şi în amestec, în măsură crescîndă mai ales ca izolatori.

Trebuie deci cunoscute şi luate în considerare proprietăţile electrice ale polimerilor, precum şi factorii care le influenţează, cum ar fi : temperatura, timpul, geometria, electrozii utilizaţi, frecvenţa şi mărimea tensiunii aplicate, prezenţa umezelii etc., toţi aceşti factori acţionînd într-o manieră foarte complexă.

Dacă unui material i se aplică un curent de tensiune V, atunci intensitatea curentului ce trece prin acest material este dată de relaţia :

$$I = \frac{V}{R} \qquad \text{(VI.6)}$$

în care I reprezintă intensitatea exprimată în amperi, V tensiunea în volţi, iar R rezistenţa electrică în ohmi. Rezistenţa electrică depinde de dimensiunile şi caracteristicile materialului şi de o serie de factori printre care condiţiile ambiante, încălzirea indusă de fluxul de curent, etc.

Majoritatea polimerilor sînt consideraţi izolatori, dar pot deveni parţial conductori la temperaturi ridicate, sau, cînd sînt foarte umezi.

Scanned with OKEN Scanner

De asemenea, pot apărea creşteri ale conductivităţii electrice (rezistenţă electrică mică) în polimeri modificaţi sau în cei cu aditivi.

Dacă tensiunea aplicată variază, atunci se introduce noţiunea de capacitanţă, definită prin raportul :

$$C = \frac{Q}{V} \qquad \text{(VI.7)}$$

unde C reprezintă capacitanţa exprimată în farazi, V tensiunea în volţi, iar Q energia în coulombi (amperi × secundă).

Constanta dielectrică relativă (permitivitatea) se defineşte prin raportul dintre capacitanţa în aceleaşi condiţii, a unui condensator avînd materialul izolator ca dielectric şi capacitanţa condensatorului în vid :

$$\varepsilon = C_a/C_0 \qquad \text{(VI.8)}$$

în care C_a şi C_0 reprezintă respectiv capacitanţa condensatorului în aer şi în vid.

De remarcat este faptul că conductanţa totală a materialelor izolatoare depinde sau de migrarea unor sarcini transportoare sau materialele pot conţine sarcini de legătură proprii. Suplimentar pot apărea sarcini de legătură noi sub influenţa curentului care se pot deplasa pînă la o anumită limită sub acţiunea acestuia. Aceste deplasări constituie procese consumatoare de energie, astfel că sînt dependente de temperatură şi de frecvenţa tensiunii aplicate. În principiu, un dielectric (material izolator) poate fi reprezentat printr-o schemă electrică, formată din rezistenţe şi condensatori, după cum se vede în figura VI.4.

Multe circuite, folosite practic pentru determinarea caracteristicilor electrice ale izolatorilor, fac apel la montarea în serie, totuşi mai comodă este cea în paralel.

Calitatea unui dielectric se poate exprima şi cu ajutorul factorului de disipaţie, sau a tangentei unghiului de pierderi, redat prin relaţia [31] :

$$\operatorname{tg} \delta = I_{Rp}/I_c \qquad \text{(VI.9)}$$

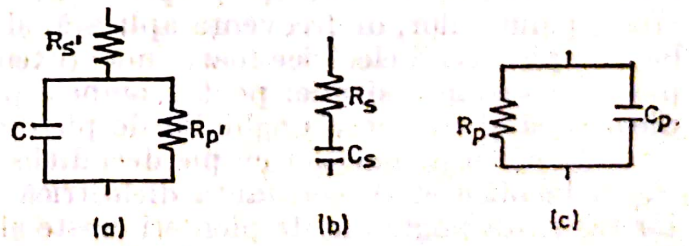


Fig. VI.4. — a — Reprezentarea schematică a unui material izolator (dielectric); b — circuit echivalent în serie; c — circuit echivalent în paralel.

în care I_{Rp} şi I_c reprezintă componenta rezistivă şi, respectiv, capacitivă a curentului.

Dintre proprietăţile electrice, se măsoară mai des conductivitatea electrică, care poate avea o importanţă funcţională sau poate fi utilizată ca o măsură indirectă a modificărilor introduse de alţi factori ca de exemplu umezeala, temperatura, impurităţi, etc.

Conductibilitatea polimerilor poate fi atribuită difuziei purtătorilor ionici de sarcină. Ea poate creşte datorită impurităţilor din polimeri care determină o creştere a disocierii ionice.

Referindu-se la acest aspect, Sharbangh [32] exprimă conductibilitatea, σ, printr-o ecuaţie de aditivitate care include o sumă pentru specii diferite, purtătoare de sarcină:

$$\sigma = \sum_i n_i Q_i \mu_i \qquad \text{(VI.10)}$$

unde n reprezintă numărul de purtători de sarcină/cm^3, Q sarcina purtătorului, iar μ mobilitatea ionică a acestuia.

Autorul ilustrează, printr-un exemplu de calcul, efectul concentraţiilor foarte mici de impurităţi asupra conductibilităţii, cantităţi foarte mici de impurităţi prezente într-un polimer, ca de exemplu urme de catalizator, putînd determina conductibilităţi apreciabile ale acestuia.

Natura polimerului influenţează de asemenea conductibilitatea. Astfel, un polimer cu o constantă dielectrică ridicată disociază mai uşor şi deci va prezenta o rezistenţă electrică relativ mică. Apa absorbită măreşte disocierea şi poate introduce impurităţi ionice, influenţînd prin aceasta valoarea conductibilităţii electrice.

Ţinîndu-se seama de faptul că mobilitatea ionică depinde de temperatură şi că variază invers proporţional cu viscozitatea, folosindu-se principiile cineticii chimice, se poate formula o relaţie pentru dependenţa conductibilităţii de temperatură:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/RT) \qquad \text{(VI.11)}$$

în care σ_0 reprezintă o constantă, iar E energia de activare a procesului de migrare ionică.

Valoarea energiei de activare din ecuaţia (VI.11) depinde de mai mulţi factori, printre care amintim structura de bază a polimerului, gradul de reticulare, cantitatea de plastifiant etc.

Barker şi Thomas [33] au arătat că din modificările de pantă în graficele $\log\sigma$ funcţie de $1/T$, se poate deduce o temperatură de tranziţie sticloasă efectivă, T_g.

Pentru a aprecia din punct de vedere practic posibilitatea de utilizare a polimerilor, trebuie analizată interdependenţa dintre constanta dielectrică şi tangenta unghiului de pierderi. Hoffman [34] a studiat, la temperatură constantă, dependenţa proprietăţilor electrice de structura moleculară a polimerilor, de frecvenţa aplicată, şi a ajuns la concluzia că la probele cu pierderi dielectrice foarte mici (exemplu teflonul), s-au găsit valori practic constante şi mici pentru ambele proprietăţi analizate (constanta dielectrică şi tangenta unghiului de pierderi).

În cazul polimerilor cu pierderi dielectrice mai mari (exemplu PVC, răşini fenolice etc.), constanta dielectrică scade cu creşterea frecvenţei, iar tangenta unghiului de pierderi creşte şi scade ciclic. Se admite posibilitatea inducerii unui moment dipol care depinde de structura polimerului. În afară de acest tip de polarizare, ar mai putea interveni şi polarizarea atomică şi electronică, dar acestea vor afecta doar proprietăţile din domeniul infraroşu şi optic.

Suplimentar, la interfaţa dintre fazele materialului cu constante dielectrice diferite, există posibilitatea acumulării de sarcini, ceea ce poate conduce la apariţia polarizării „interfaciale", legată adesea şi de absorbţia de umezeală.

În ceea ce priveşte dependenţa constantei dielectrice de temperatură, s-a observat că ea depinde şi de densitatea materialului, şi că în jurul

temperaturii de topire se observă o modificare bruscă a densității, iar în figura VI.5 se reprezintă caracteristicile unui material nepolar „ideal", cum ar fi teflonul.

Multe din materialele polimere conțin însă impurități, de exemplu resturi de catalizatori, sau produși de descompunere cum ar fi grupări car-

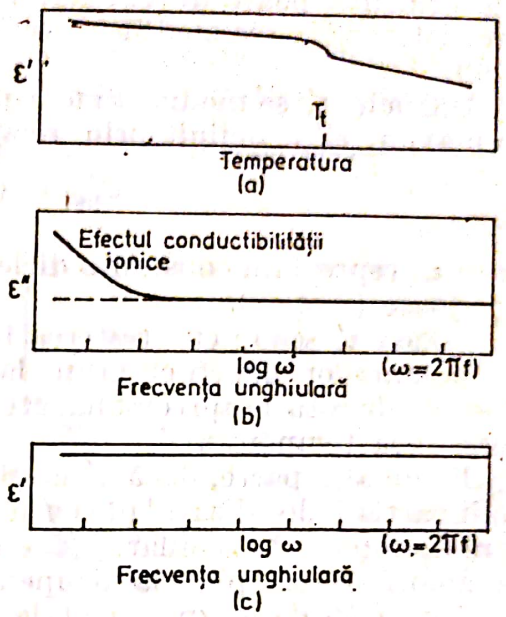


Fig. VI.5. — Comportarea dielectrică a unui material nepolar, ideal; T_t reprezintă temperatura de topire.

bonilice, apărute în urma oxidării, și din această cauză ele prezintă pierderi dielectrice foarte mici ce nu pot fi explicate prin teoriile moleculare. Proprietățile electrice ale polimerilor polari, spre deosebire de ale celor nepolari, sînt mult influențate de temperatură și în figura VI.6a este redată modificarea tipică a constantei dielectrice statice, ε'_s, pentru polimerii cristalini polari, iar în figura VI.6b pentru cei sticloși sau lichizi suprarăciți.

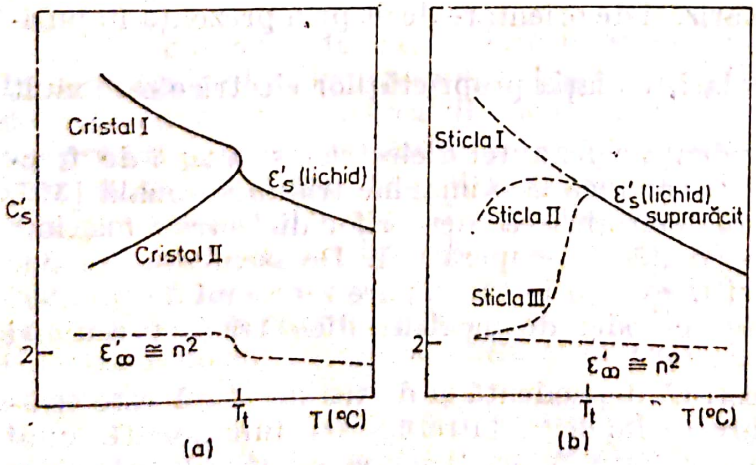


Fig. VI.6.— Efectul temperaturii asupra constantei dielectrice statice (frecvență joasă) pentru polimerii cristalini polari (a) și pentru cei lichizi suprarăciți sau sticloși (b). Curbele punctate se referă la valorile constantei dielectrice la frecvențe mari (pentru comparație).

În cazul polimerilor cristalini, dipolii sînt parțial blocați la temperaturi joase și tind să devină mobili cu creșterea temperaturii, fiind puternic influențați și de cîmpul electric, așa cum se observă pentru cristalul II din figura VI. 6a. Viteza de delocalizare se mărește atît de mult cu creșterea temperaturii, încît are un efect opus asupra agitației termice și ca urmare ε'_s crește cu creșterea temperaturii. La fel se întîmplă și în cazul polimeri-

lor amorfi, rigizi, la care dipolii sînt strîns legați de lanțul principal (fig. VI. 6b), sticla II. Pe de altă parte, în cazul unor rețele cristaline imperfecte, dipolii pot fi considerați mai liberi și, ca urmare, se comportă similar cristalului I din figura VI. 6a.

La polimerii amorfi cu grupe laterale mobile, ca de exemplu PMMA, lanțul principal poate deveni rigid, dar grupele laterale rămîn destul de libere, astfel că ε_s' se modifică, ca de exemplu în cazul sticlei I din figura VI. 6b.

Întrucît ε_s' se modifică cu temperatura, va varia și indexul de pierdere maxim, ε''_{max}, definit prin relația

$$\varepsilon''_{max} = (\varepsilon_s' - \varepsilon_\infty')/2 \qquad \text{(VI.12)}$$

în care ε_∞' reprezintă constanta dielectrică la frecvențe mari, iar ε_s', la frecvențe joase (statică).

Dacă ε_s' scade cu creșterea temperaturii, cum ar fi de exemplu în cazul polimerilor amorfi cu grupe laterale mobile sau al celor cristalini cu o libertate de rotație apreciabilă, atunci ε''_{max} trebuie să scadă, de asemenea, cu creșterea temperaturii.

Pe de altă parte, dacă ε_s' crește, ca în cazul polimerilor cristalini cu dipolii parțiali „localizați" (de exemplu teflonul), ε''_{max} crește pînă la temperatura de topire, T_t. Similar, ε''_{max} crește cu temperatura și în cazul polimerilor amorfi rigizi, pînă la temperatura T_g.

Din multe date experimentale se observă că rezultatele obținute diferă considerabil de cele idealizate. O parte din aceste abateri, dar nu toate, se explică prin prezența impurităților. Astfel, de exemplu, în figura VI.7 sînt ilustrate rezultatele privind variația tg δ în cazul cîtorva polimeri nepolari : pierderile mari în cazul pulberilor de polietilenă se explică prin existența grupărilor carbonil apărute în urma oxidării, rezultate similare găsindu-se și în cazul polipropilenei. Aceste date pot deci servi ca o măsură a degradării acestor polimeri. În cazul altor probe de polietilenă (amorfă, parțial cristalină), efectul temperaturii asupra tg δ se explică mai curînd prin apariția unei polarizări de orientare decît prin prezența impurităților.

În cazul polimerilor polari, variația proprietăților electrice este mult mai complicată [36—38].

În multe cazuri, dependența constantei dielectrice și a tg δ de frecvență și temperatură poate să conducă la o imagine tridimensională [39], care poate fi utilizată pentru determinarea pierderilor dielectrice maxime într-un domeniu ales de frecvență și temperatură. De asemenea, se pot evidenția ușor temperatura și frecvența la care apare maximul de pierderi dielectrice, practicabilitatea metodei de încălzire dielectrică, precum și selectarea frecvențelor potrivite.

O altă proprietate electrică dependentă și de temperatură este străpungerea electrică, prin care se înțelege întreruperea funcționării unui material ca izolator și ea se manifestă fie printr-o creștere instabilă în timp a fluxului de curent, fie prin distrugerea fizică a izolatorului.

Se cunosc mai multe tipuri de străpungere electrică :

Așa-numita „străpungere intrinsecă" apare atunci cînd se aplică tensiuni ridicate, timp relativ scurt, la temperaturi joase și ea se explică prin aceea că mișcarea haotică a electronilor crește atît de mult, încît cîștigul de energie de la cîmpul electric este cu mult mai mare decît se poate pierde prin material. Străpungerea „termică" apare atunci cînd se lucrează

la frecvenţe ridicate (de 1 megaciclu) şi la tensiuni relativ joase. Umezeala poate favoriza acest tip de străpungere, înlesnind încălziri locale cu viteze care depăşesc viteza de răcire prin transfer termic.

Străpungerea este influenţată de mai mulţi factori, printre care se numără geometria şi mărimea materialului (în special grosimea), conductivitatea termică şi căldura specifică a acestuia, temperatura, viteza de creştere a tensiunii, tg δ, constanta dielectrică şi variaţia acestora cu temperatura. De asemenea, trebuie considerată şi tendinţa polimerului spre modificări fizice şi degradare chimică odată cu creşterea temperaturii.

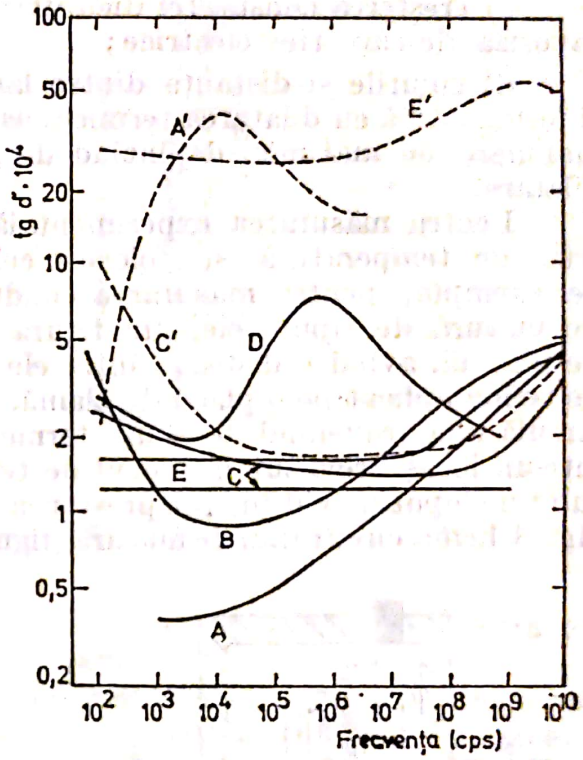


Fig. VI.7. — Variaţia tangentei unghiului de pierderi dielectrice cu frecvenţa pentru polimeri nepolari: *A*—PS la 25°C; *A'*—PS la 134,5°C; *B*—poliizobutilenă la 25°C; *C* — PET la 23°C (două surse); *C'* — PET la 100°C; *D* — copolimer etilenă-propilenă fluorurată; *E* — PE la 25°C şi *E'* — PE la 25°C după menţinerea la 190°C timp de 30 min.

Străpungerea dependentă de defectele de reţea se datoreşte prezenţei fisurilor, golurilor, incluziunilor străine, defectelor laminare şi altor tipuri de neomogenităţi. Puterea de străpungere în acest caz va fi influenţată de prezenţa umezelii absorbite, a impurităţilor şi descărcărilor electrice. Practic, rolul cel mai mare îl joacă străpungerea datorită defectelor fizice care pot apărea şi în timpul exploatării polimerilor, în urma îmbătrînirii termice, mecanice, vibraţiilor etc. Deoarece tensiunea de străpungere este influenţată mult de prezenţa defectelor fizice, testele de străpungere sînt utilizate în mare măsură pentru determinarea şi controlul omogenităţii materialelor polimere, chiar şi în cazul folosirii acestora în alte domenii decît cel electric.

Străpungerea datorită descărcărilor electrice pe suprafaţa, în golurile sau discontinuităţile materialelor polimere folosite ca izolatori electrici, depinde de mai mulţi factori şi este destul de complexă.

Dintre factorii care influenţează străpungerea electrică menţionăm grosimea, durata şi intensitatea descărcărilor electrice, temperatura, îmbătrînirea termică, frecvenţa vibraţiilor, umezeala, impurităţile etc.

În ceea ce priveşte influenţa temperaturii s-a observat că aceasta afectează străpungerea intrinsecă, termică şi cea de descărcare electrică şi anume, puterea de străpungere electrică scade cu creşterea temperaturii

[40, 41]. Datele experimentale arată că scăderea puterii de străpungere electrică cu temperatura este mai mică la frecvenţe mai mici.

Ridicarea temperaturii influenţează diferit străpungererea electrică iniţiată de descărcările electrice:

a) micşorarea densităţii gazului înconjurător conduce la creşterea numărului de descărcări;

b) umiditatea relativ scăzută din mediul înconjurător poate modifica descărcările de suprafaţă, dar totodată poate determina o scădere a atacului chimic dependent de acţiunea umezelii;

c) creşterea constantei dielectrice la temperaturi mai ridicate poate favoriza descărcările electrice;

d) golurile şi distanţa dintre laminate se pot modifica în mărime şi formă odată cu dilatarea termică, astfel că poate rezulta un efect corona mai mare sau mai mic, depinzînd de geometria şi coeficienţii relativi de dilatare.

Pentru măsurarea experimentală a dependenţei proprietăţilor electrice de temperatură se folosesc celule de construcţie diferită. Astfel, de exemplu, pentru măsurarea conductibilităţii se poate folosi o celulă de măsură de tipul celei din figura VI. 8 [42]. Electrozii, din plăcuţe de platină, avînd o distanţă între ele de 0,5 mm, sînt fixaţi într-un bloc de teflon aplicat pe o placă de alamă, prevăzută cu o serpentină prin care circulă ulei provenind de la un termostat. Proba de polimer se introduce într-un locaş prevăzut în blocul de teflon. Întregul ansamblu este plasat sub un clopot de vid în care presiunea poate fi redusă pînă la 10^{-5} mm col. Hg. Schema circuitului de măsură (figura VI. 9) permite inversarea polari-

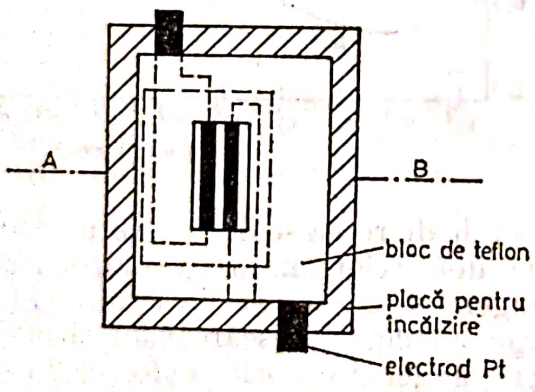


Fig. VI.8. — Schema unei celule de conductibilitate.

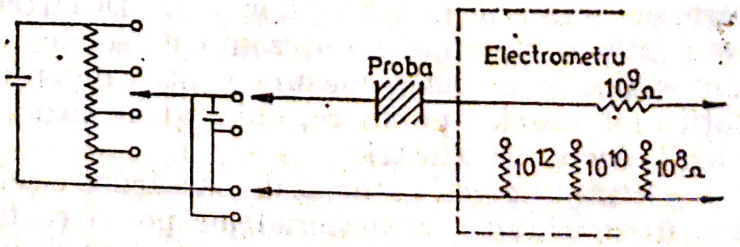


Fig. VI.9. — Schema electrică a circuitului de măsură.

tăţii pilei şi variaţia tensiunii de măsură în raportul 1 :10 :100 :1000, iar electrometrul utilizat permite decelarea unor curenţi cuprinşi între 10^{-16} şi 10^{16} A.

O altă instalaţie, propusă de Gupta şi colaboratori [43] ce permite măsurători de conductanţă în curent alternativ este prezentată în figura VI.10. Proba se aşază sub formă de strat pe un electrod din foiţă de platină

susţinută de un disc de alumină sinterizat, şlefuit şi fixat la un tub de alumină. Deasupra probei se găseşte un creuzet de alumină în care se introduce cel de-al doilea electrod de platină şi asupra căruia se exercită o mică presiune pentru a asigura un contact electric bun. Temperatura probei se măsoară cu două termocuple cromel-alumel, aşezate de o parte şi de alta a probei, iar încălzirea se realizează cu un cuptor a cărui temperatură se controlează cu o precizie de $\pm 0{,}5°C$. Cu acest montaj se pot face măsurători în condiţii izoterme, dar se poate asigura şi o încălzire în trepte,

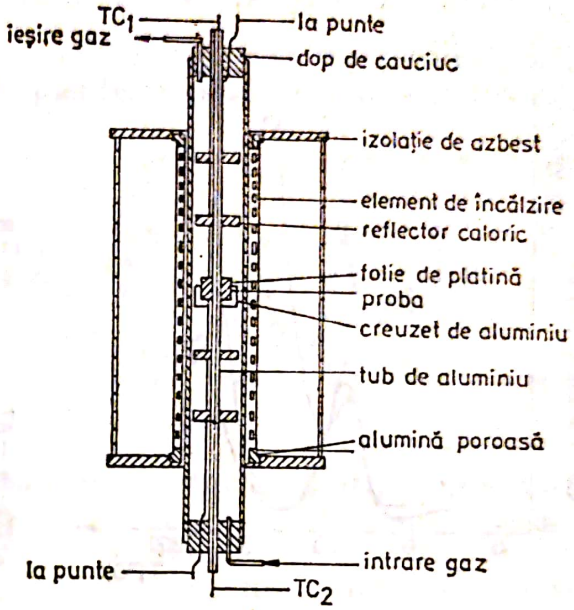


Fig. VI.10. — Schema detaliată pentru măsurători de conductibilitate.

proba menţinîndu-se la fiecare temperatură circa 30 minute pentru ca conductibilitatea să atingă valoarea staţionară.

Pentru înregistrarea funcţie de temperatură se utilizează înregistrare X-Y [44, 45], iar pentru separarea curenţilor chimici de cei de polarizare, s-au propus metode noi [46].

Posibilităţile aparatelor existente pentru măsurarea proprietăţilor electrice în curent continuu sînt limitate de următorii factori :

a) frecvenţe de lucru mari,

b) folosirea unor domenii limitate de capacitanţă restrîng mărimea probei,

c) nu se pot măsura factori de pierderi dielectrice mai mici de 0,001.

Puntea de înregistrare, propusă de Sacher [47], înlătură aceste inconveniente şi măsoară capacitanţa şi factorul de pierderi dielectrice la o frecvenţă constantă, funcţie de temperatură. Metodele electrotermice se utilizează în măsură crescîndă pentru studiul degradării polimerilor, în scopul evidenţierii modificărilor structurale, a influenţei istoriei termice a eficienţei stabilizatorilor etc. Astfel, Hedvig [48] urmăreşte degradarea unor probe de PVC prin spectroscopie dielectrică, măsurînd totodată şi conductibilitatea electrică în curent continuu. Proba se găseşte într-un bloc de cupru a cărui temperatură se modifică liniar, iar modificările observate în conductibilitate au fost corelate cu cele de structură chimică, în timp ce acelea ale spectrului dielectric, $\varepsilon(T)$, cu modificările chimice. În figura VI.11 sînt redate, spre exemplificare, curbele obţinute în curent continuu pentru probe de PVC la diferite stadii ale degradării (5 şi resp. 10 min). Se observă că dacă picul dielectric rămîne practic nemodificat, compo-

nenta exponenţială $\varepsilon''(T)$ se măreşte apreciabil în timpul degradării. Pe baza curbelor cinetice, admiţîndu-se ordinul de reacţie I, au fost calculate constantele de viteză şi energia de activare a procesului, găsindu-se valoarea de 134 kJ/mol, în bună concordanţă cu valorile obţinute prin alte metode. Metoda termoelectrică a fost utilizată în cazul polimerilor [30, 49—51] şi pentru detectarea tranziţiilor de fază şi a fenomenelor de relaxare, de asemenea în combinaţie cu alte metode pentru studiul comportării generale a polimerilor. Astfel, Chiu [52] prezintă o instalaţie care combină metodele DTA cu ETA, iar informaţiile care se pot obţine pe această cale

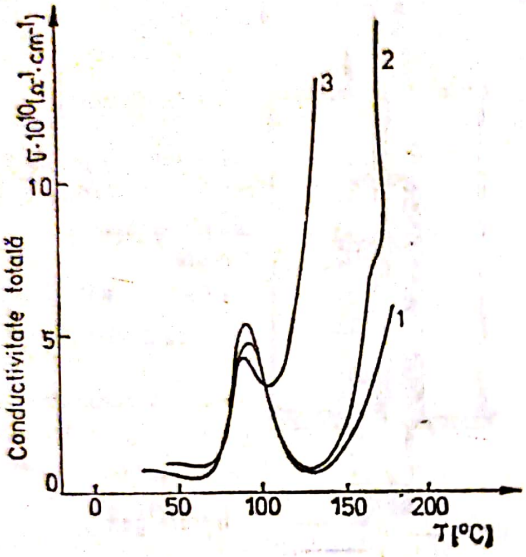


Fig. VI.11. — Variaţia conductibilităţii totale cu temperatura pentru o probă de PVC la diferite stadii ale degradării : curba *1* s-a obţinut la degradarea normală ; curbele *2* şi *3* prin oprirea încălzirii timp de 5 şi respectiv 10 minute.

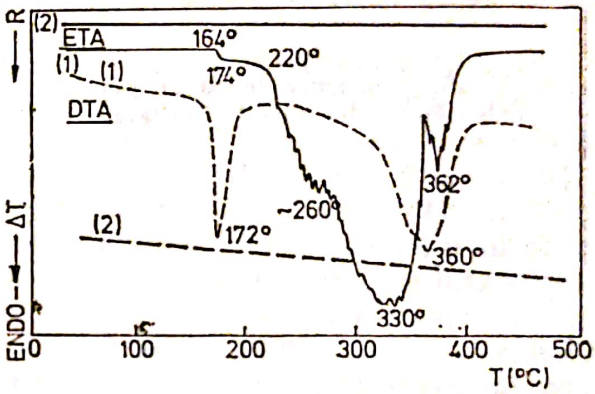


Fig. VI.12. — Termograme DTA-ETA pentru poliformaldehidă.

sînt mult mai concludente decît dacă s-ar folosi cele două metode separat, după cum rezultă la analiza figurii VI. 12, pentru poliformaldehide. Astfel, curba DTA prezintă un vîrf endoterm la 172°C, datorat topirii polimerului, continuat de un vîrf aplatizat pînă la 360°C, care se datoreşte reacţiei de depolimerizare, aşa că numai în baza curbei DTA nu se poate determina exact începutul procesului de depolimerizare. Curba ETA, însă, arată că în prima treaptă rezistivitatea scade între 164 şi 174°C, ceea ce corespunde procesului de topire a polimerului. În continuare, rezistivitatea scade lent pînă la 220°C, datorită faptului că macromoleculele devin mai mobile prin încălzire. În continuare intervine o scădere foarte pronunţată cu un vîrf situat la ~330°C şi care corespunde maximului în viteza de depolimerizare, indicat de curba DTA. Faptul însă, că curba ETA prezintă două inflexiuni, la 260 şi 362°C, sugerează că reacţia de depolimerizare nu decurge aşa de simplu, după cum rezultă din analiza curbei DTA.

Ulterior, Chiu [53] prezintă o instalaţie care combină DTA, TG şi ETA şi care se poate recomanda atunci cînd folosirea separată a metodelor menţionate nu oferă rezultate concludente.

Măsurarea proprietăţilor dielectrice în combinaţie cu determinări DTA sînt folosite în măsură crescîndă pentru controlul proceselor ce decurg sub influenţa temperaturii, iar ca un exemplu poate fi citată celula dielec-

trică-DTA recomandată de Yalof şi Wrasidlo [54] pentru măsurarea simultană sau separată a modificărilor dielectrice de relaxare şi a celor entalpice.

Pentru măsurarea proprietăţilor dielectrice se utilizează o punte de capacitanţă care înregistrează automat capacitanţa şi tangenta unghiului de pierderi dielectrice, producîndu-se un semnal proporţional cu temperatura probei. Folosind o viteză de încălzire liniară, se obţine o curbă derivată „Dynamic Scanning Dielectric" (DSD) şi o curbă DTA, iar prin reprezentarea grafică a logaritmului frecvenţei în funcţie de inversul temperaturii se poate evalua energia de activare a procesului de relaxare dielectrică.

Studiul comparativ al curbelor pentru tangenta unghiului de pierderi dielectrice, tangenta unghiului de pierderi mecanice şi capacitatea calo-

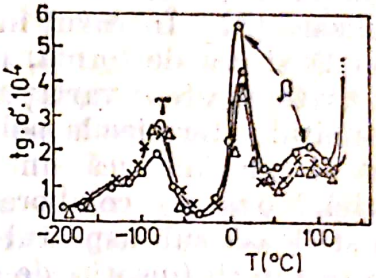


Fig. VI.13. — Variaţia tangentei unghiului de pierderi dielectrice cu temperatura pentru teflon.

rică în funcţie de temperatură, conduc la concluzia că atît comportarea termodinamică, cît şi cea mecanică şi dielectrică, depind de masa molară, gradul de cristalinitate şi vîscoelasticitatea polimerului.

În figura VI.13 sînt ilustrate, de exemplu, rezultatele obţinute pentru tangenta unghiului de pierderi pentru probe de teflon în stare cristalină, amorfă, netratate termic. Comparînd aceste rezultate cu cele obţinute de Drum şi Mueller [55], se pot pune în evidenţă unele picuri caracteristice, asociate respectiv cu prezenţa regiunilor amorfe, cristaline şi cu deplasările segmentelor de lanţ scurte.

Prin combinarea metodelor ETA cu DTA s-au putut decela de asemenea tranziţiile sticloase, fenomenele de cristalizare, de topire şi oxidare, precum şi influenţa umezelii asupra lor [56].

VI.3. Analiza termooptică (TOA)

Birefringenţa este o caracteristică generală a materialelor anizotrope şi se datoreşte interacţiunii dintre cîmpul electric al undei luminoase şi structura electronică a probei.

În cazul polimerilor, birefringenţa se poate datora unor fenomene independente cum sînt următoarele:

a) alinierea preferenţială a segmentelor de lanţ după una sau mai multe direcţii din spaţiu, la aplicarea unei tensiuni tangenţiale deasupra temperaturii T_g;

b) deformarea sau distorsionarea legăturilor chimice, care creşte cu modificarea cîmpului electric intern şi care se datoreşte deplasării atomilor din lanţ de la poziţia lor de echilibru. Dacă deformarea are loc sub temperatura T_g, atunci birefringenţa distorsională poate persista şi după încetarea tensiunii care a provocat-o;

c) alinierea coerentă a segmentelor lungi de lanț, ce rezultă în urma cristalizării, poate conduce la apariția unor proprietăți optice, comparabile cu cele menționate la punctul a), deși densitatea de împachetare este diferită, depinzînd de dimensiunile celulei elementare;

d) prezența în polimeri a unor domenii de separare a fazelor, cum ar fi limita cristal - amorf în polimerii semicristalini, sau limitele de fază la copolimerii amorfi sau amestecuri de polimeri, conduce la apariția așa-numitei birefringență „de formă".

Prin urmare, mărimea birefringenței, Δ, este strîns legată de structura, starea și istoria termomecanică a polimerului. Evaluarea cantitativă a fiecărei contribuții la valoarea birefringenței globale este dificilă și face apel la teorii laborioase. Astfel, se cunoaște o relație care leagă mărimea birefringenței de gradul de orientare, aplicată în studiile reooptice și cele de cristalizare [57]. În cazul în care intervine concomitent birefringența distorsională și cea de formă, interpretările teoretice sînt încă aproximative. Cu toate acestea, variația birefringenței s-a utilizat pentru investigarea tranzițiilor termice la polimeri, mai ales în cazul cînd metodele dilatometrică și calorimetrică sînt prea puțin sensibile.

Astfel, Kovacs și colaboratorii [58] au discutat relația birefringență-tranziție sticloasă sub aspectul ei calitativ și au analizat contribuția cristalizării sau topirii (însoțite de apariția sau dispariția domeniilor înalt anizotrope) la birefringența totală.

Întrucît tranziția sticloasă nu este însoțită de modificări structurale apreciabile, birefringența nu se manifestă decît în cazul cînd proba este supusă unei tensionări sau alungiri, ea fiind de natură orientațională sau distorsională, iar mărimea ei crește cu tensiunea aplicată și scade datorită mișcării termice sau browniene a segmentelor de lanț.

Viteza de micșorare a birefringenței într-o probă tensionată depinde de mobilitatea segmentelor de lanț, de temperatură și de volumul liber. Este de așteptat ca în timpul încălzirii, birefringența orientațională indusă prin alungire să scadă mai repede decît cea distorsională, indusă prin tensionare. Ca urmare, birefringența totală nu va atinge o valoare zero la T_g, ci la o temperatură mai ridicată, iar mărimea ei depinde de durata relativă a celor două procese de relaxare, precum și de viteza de încălzire. Din aceste motive, nu se poate deduce o corelație exactă între variația birefringenței și T_g. De asemenea, este adesea dificilă măsurarea directă a birefringenței pe o probă orientată uniaxial. În schimb, se poate măsura intensitatea, I, a luminii transmise printr-o probă anizotropă așezată între polarizori încrucișați. În acest scop se utilizează o fotocelulă, al cărei semnal de ieșire este înregistrat în funcție de temperatură sau timp.

Pentru cazul simplu al unei probe orientată uniaxial și așezată sub un unghi de 45° între polarizorii încrucișați, intensitatea, I, a luminii transmise va fi dată de relația:

$$I = I_0 \sin^2 (\delta/2) \qquad \text{(VI.13)}$$

în care I_0 reprezintă intensitatea luminii incidente și

$$\delta = 2d\Delta/\lambda_0$$

unde d este grosimea probei, iar λ_0 lungimea de undă a luminii utilizate.

Întrucît datorită aproximărilor făcute, nu există o proporționalitate directă între Δ și I, pot să apară o serie de dificultăți cum sînt:

1) Intensitatea I, fiind o funcţie periodică de Δ, poate prezenta minime sau maxime, chiar în cazul unei scăderi monotone a lui Δ, mai ales dacă valoarea iniţială a lui δ este mai mare decît $\pi/4$. Dacă curba I funcţie de temperatură prezintă cîteva maxime sau minime, care variază cu grosimea probei, se va reduce grosimea probei, pînă cînd numărul de maxime sau de minime devine constant.

2) În cazul cînd se foloseşte o sursă de lumină policromatică, se pot introduce erori datorită sensibilităţii cromatice neliniare a fotocelulei. În acest caz se recomandă utilizarea unor filtre.

3) Întrucît birefringenţa se poate compune din contribuţiile mai multor surse, care pot diferi ca semn, suma algebrică a acestor contribuţii poate să crească, să scadă sau să treacă chiar prin zero, înainte ca proba să devină izotropă. Deşi aceste variaţii reflectă modificări structurale reale din probă, valorile extreme măsurate nu corespund exact cu cele ale birefringentei, I fiind o funcţie periodică de birefringenţă.

4) Cum I depinde şi de puterea de împrăştiere a probei, orice modificare în mărimea şi distribuţia fazelor sau cristalitelor poate provoca variaţii apreciabile ale lui I [59].

5) La copolimerii bloc, în funcţie de distribuţia blocurilor, pot să apară dispersii specifice şi efecte de interferenţă, iar domeniile de ordin cristalografic [60] determină, de obicei, o uşoară colorare contribuind prin aceasta la mărirea valorii I măsurate.

6) În cazul unor probe de filme incorect întinse, pot să intervină în timpul încălzirii, modificări în grosimea, d, observîndu-se apariţia unor maxime şi / sau minime secundare pe curba I funcţie de temperatură. Se recomandă repetarea determinărilor pe probe menţinute sub tensiune constantă.

7) Dacă încălzirea probei este prea rapidă, procesele de relaxare pot întîrzia faţă de valorile lor de echilibru, aşa că, în general, se recomandă utilizarea unor viteze de încălzire mai mici de 20°/min.

În baza celor arătate mai sus se poate spune că efectele optice reflectă mai curînd condiţiile de măsurare a intensităţii luminii transmise, I, decît variaţii ale birefringenţei. Pentru a interpreta corect rezultatele este necesară fie examinarea vizuală atentă a probei în timpul încălzirii, fie utilizarea unor filme întinse şi neclare pentru separarea birefringenţei de tensionare, de cea de întindere.

Pentru detectarea tranziţiilor în polimeri, Kovacs şi colaboratorii au folosit aparatul schiţat în figura VI.14. Proba s-a fixat pe un suport încălzitor, montat la un microscop de polarizare Zeiss, iar observarea optică s-a făcut cu ajutorul unor polarizori încrucişaţi.

Birefringenţa a fost provocată prin zgîrierea filmului sau prin alungire sub tensiune constantă, în timpul încălzirii.

Pentru exemplificarea comportării polimerilor amorfi, în figura VI.15 este redată o diagramă $I-T$ pentru o probă de PMMA înregistrată în timpul unui ciclu de încălzire-răcire cu o viteză de aproximativ 5°/min.

Influenţa istoricului termic al probelor, asupra formei curbelor $I-T$ pentru filme de PS orientate prin zgîriere, răcire lent (care arată o comportare similară PMMA) şi rapid, rezultă din figura VI.16.

Comportarea polimerilor cristalizabili este ilustrată în figura VI.17 pentru probe de PET amorf, neorientat, obţinute prin răcirea bruscă a topiturii şi recristalizat termic, cu o morfologie tipic sferolitică.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul polimerilor semicristalini un rol important îl are orientarea iniţială din probă. Astfel, de exemplu, în cazul PP încălzită uniaxial la 150°C (figura VI.18) se observă pentru intensitatea luminii transmise I, un maxim la 140°C, cînd începe topirea, ducînd la micşorarea birefringenţei, care atinge valoarea zero la temperatura de 160°C. Proba de PP orientată biaxial, prezintă o comportare mult mai complicată, deosebindu-se două maxime ale I la 148°C şi respectiv 158°C. Orientarea iniţială

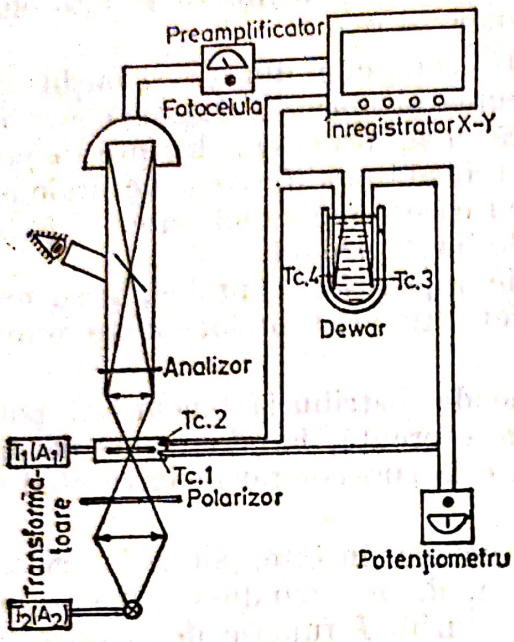


Fig. VI.14. — Schema analizatorului termooptic.

persistă pînă la 190°C, iar după topire completă (peste 190°) şi recristalizare, cele două probe de PP se comportă identic.

Dintre avantajele metodei termooptice menţionăm următoarele:

— evidenţierea tranziţiilor multiple ca urmare a modificărilor structurale sau conformaţionale intervenite în probă;

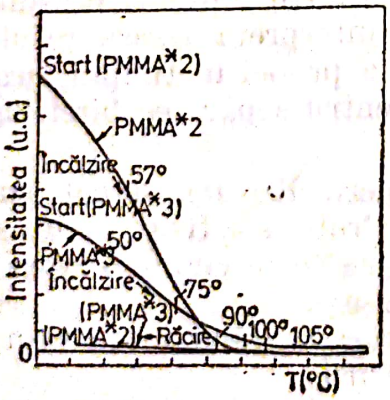


Fig. VI.15. — Graficul $I-T$ pentru PMMA: (*2) scos de la încălzire şi călit; (*3) scos de la răcire şi menţinut la alungire constantă.

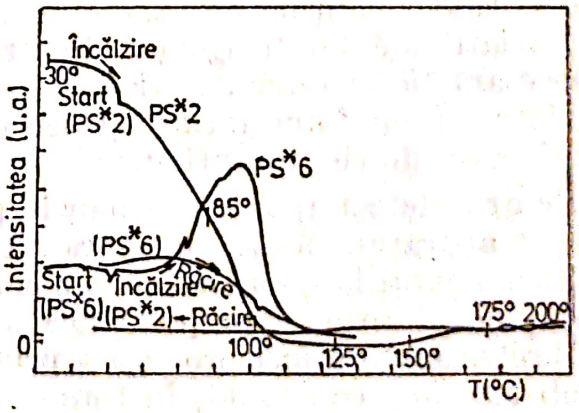


Fig. VI.16. — Graficul $I-T$ pentru PS: (*2) zgîriat şi netensionat; (*6) scos de la răcire şi menţinut la alungire constantă.

— ilustrarea tratamentelor termice anterioare sau a proceselor de orientare;

— urmărirea vizuală concomitentă a probei permite notarea modificărilor morfologice importante survenite.

Ca dezavantaje se pot cita:

— decelarea exactă a valorii T_g este uneori destul de nesigură;

— apar unele ambiguităţi la interpretarea graficelor $I-T$, ce pot fi evitate modificînd sistematic pregătirea şi analiza probelor studiate.

Metoda termooptică, alături de DSC, a fost aplicată şi la decelarea temperaturii T_g la amestecuri [61—63]. Totodată a fost introdusă noţiunea de temperatură de tranziţie termooptică [61], T_{TOA}, pentru temperatura la care dispare birefringenţa probei supusă încălzirii. Valorile T_{TOA} se compară cu cele T_g obţinute prin DSC. Temperatura T_{TOA} se determină la

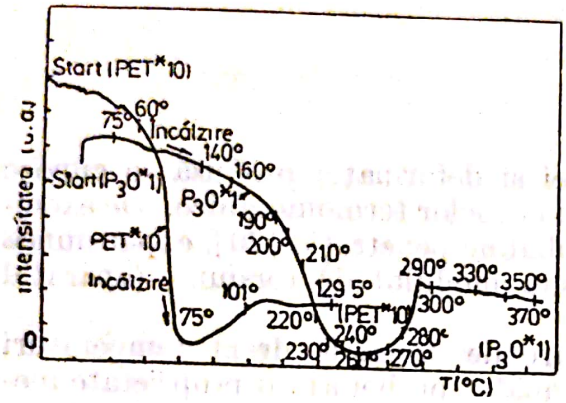


Fig. VI.17. — Graficul $I-T$ pentru PET şi polidifenil-fenilen oxid (P_3O); (PET*10) zgîriat; (P_3O*1) zgîriat).

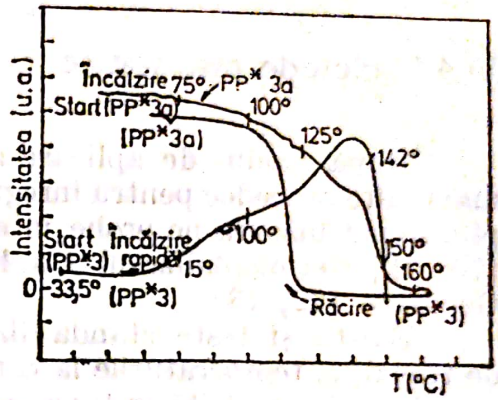


Fig. VI.18. — Graficul $I-T$ pentru PP; (*3) uniaxial; (*3a) recristalizată din topitură.

intersecţia tangentei dusă la curba $I-T$ în punctul de inflexiune cu tangenta dusă la următoarea porţiune a curbei cu panta mică sau cu linia de bază.

După o prealabilă calibrare s-a stabilit că din valorile T_{TOA} astfel determinate trebuie scăzute 2° pentru a obţine valori corecte.

Prin combinarea metodei termooptice cu DSC şi vîscoelastometria dinamică (DV) [62], s-a apreciat, de asemenea, compatibilitatea sau incompatibilitatea unor amestecuri de polimeri sau de copolimeri şi polimeri.

Metoda termooptică combinată cu difuzia luminii, microscopia optică şi RMN pulsatorie [63], a fost folosită pentru studiul separării fazelor indusă termic, în cazul amestecurilor compatibile de polimer. Cu această ocazie s-a stabilit că perechile de polimer se pot separa în faze fie după un mecanism spinodal, fie prin nucleere şi creştere, aceasta depinzînd de compoziţie şi de temperatură.

În concluzie se poate spune că metoda termooptică poate fi utilizată cu succes alături de alte metode termice ca DTA, DSC, pentru studiul fenomenelor de relaxare, de tranziţie sticloasă, de compatibilitate etc.

VI.4. Analiza termomecanică (TMA)

În analizele termomecanice se măsoară variaţia cu temperatura a deformaţiei unei probe, cu geometrie şi dimensiuni bine definite, atunci cînd aceasta este supusă unei solicitări (tensiuni) mecanice. Tehnicile termomecanice diferă între ele prin modul de solicitare (tensionare) al probei, care poate să fie cvasistatic sau dinamic.

Prima grupă de metode cuprinde tehnicile care măsoară dependenţa de temperatură a deformaţiei [64, 65] sau a modulului de elasticitate [66, 67], tensiunea aplicată corpului polimer fiind constantă sau acţionînd în condiţii bine determinate de timp şi de temperatură. Deformaţia produsă poate fi : de întindere, de încovoiere, torsională etc.

În cadrul tehnicilor cuprinse în cea de a doua grupă de metode se măsoară proprietăţile mecanice atunci cînd tensiunile aplicate asupra probei sînt alternante, cu frecvenţe variind de la 1 la 10 000 cicluri/min [68, 69].

VI.4.1. Metode cvasistatice

După modul de aplicare al forţei şi deformaţia produsă se cunosc mai multe procedee pentru înregistrarea curbelor termomecanice. De exemplu, se pot măsura pe probe interschimbabile penetraţia [70], expansiunea [70, 71] (termoanalizorul Du Pont) sau modulul de torsiune (aparatul Gehman) [72, 73].

Există şi teste standardizate care desemnează drept temperaturi de tranziţie, temperaturile la care deformaţia probei sau o proprietate mecanică dată, urmărită în funcţie de temperatură, atinge o anumită valoare specifică fiecărei clase de polimeri [74, 75]. Dimensiunile epruvetelor şi tensiunea mecanică sînt constante, fiind alese în mod convenabil.

Datorită posibilităţilor multiple de înregistrare a curbelor termomecanice este necesar ca ordonata să fie trasată în termeni cît mai specifici (modul de elasticitate, variaţia de lungime), obţinuţi prin transformarea mărimilor înregistrate.

S-a constatat că aspectul curbelor este puternic dependent de stare fizică a materialului polimer.

Pentru un polimer complet amorf, curba termomecanică are forma prezentată de curba *1* din figura VI.19, în care sînt evidenţiate trei regiuni, specifice stărilor fizice ale polimerului : sticloasă, înalt elastică (sau cauciucoasă) şi de curgere vîscoasă. În starea sticloasă, situată la temperaturi joase, deformabilitatea este foarte mică şi reversibilă, în timp ce la trecerea în starea vîscoelastică, polimerul prezintă deformaţii mari, reversibile. Deformaţia atinge o valoare limită, dependentă de natura polimerului şi de condiţiile de lucru. Ultima porţiune a curbei corespunde stării de fluid vîscos, cînd deformaţiile sînt de asemenea mari, dar ireversibile. Se poate remarca că nu există temperaturi foarte bine delimitate pentru trecerea de la o stare la alta, aceasta datorită faptului că, creşterea mobilităţii macromoleculei sub acţiunea temperaturii nu este discontinuă.

Domeniile de temperatură care evidenţiază trecerea de la starea sticloasă la cea vîscoelastică, sau de la cea vîscoelastică la cea de curgere vîscoasă sînt considerate drept temperatura de vitrifiere (T_g) şi, respectiv, de curgere (T_f). În cazul cînd metoda termomecanică este folosită pentru determinarea temperaturilor de tranziţie, trebuie specificat întotdeauna modul de acţiune al forţei, deoarece la o acţiune rapidă, deformaţia este mică, ea neavînd timp să se dezvolte, iar temperaturile de tranziţie vor fi mai ridicate.

Cu ajutorul curbelor termomecanice se pot diferenţia materialele polimere. Astfel, pentru elastomeri, deformaţia înalt elastică se dezvoltă

Scanned with OKEN Scanner

la temperaturi foarte joase, iar starea sticloasă este foarte restrînsă (curba *1'*), în timp ce pentru masele plastice rigide, starea sticloasă se menţine pe un interval larg de temperatură (curba *1*).

Polimerul cristalin prezintă o curbă termomecanică mai simplă (fig. VI.19), pe ea evidenţiindu-se numai un singur domeniu de tranziţie, cel de la starea cristalină la cea de fluid vîscos, trecerea fiind marcată de temperatura de topire (curba *2* — T_t). Întrucît nu există polimeri 100% cristalini decît în condiţii deosebite, acest tip de curbe se va întîlni totuşi mai

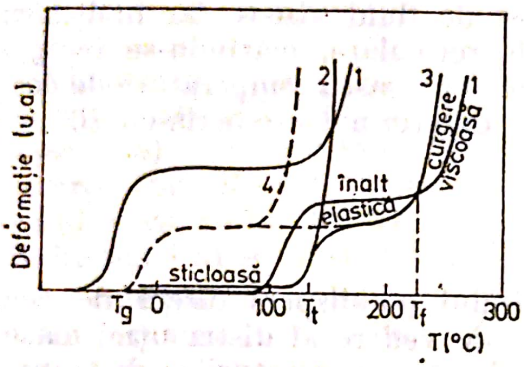


Fig. VI.19.— Curbele termomecanice pentru : *1'* — elastomer ; *1* — plastic rigid ; *2*— polimer cristalin ; *3, 4* — polimeri amorfo-cristalini [64].

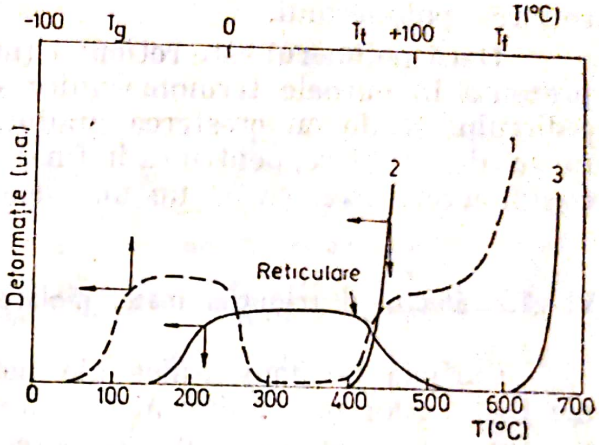


Fig. VI.20. — Curbele termomecanice pentru : *1* — polimeri care cristalizează la „rece" ; *2* — polimeri care se degradează prin ruperea catenei ; *3* — polimeri care se reticulează.

rar. De obicei la polimerii reali, amorfo-cristalini se întîlnesc curbe intermediare (curbele *3* şi *4* din fig. VI.19) ; curba *3* fiind specifică unui polimer pentru care $T_f < T_t$, iar curba *4*, cazului cînd $T_f > T_t$.

Curbe termomecanice cu aspecte specifice se observă atunci cînd polimerul cristalizează „la rece" sau cînd în probă au loc modificări chimice (reticulări) (fig. VI.20).

Dacă la încălzire are loc o rupere a catenei macromoleculare, cu formare de fragmente mai mici, atunci curba termomecanică va înregistra o creştere bruscă (curba *2*). În schimb, dacă la încălzire polimerul se reticulează, deformaţia polimerului scade brusc datorită creşterii pronunţate a rigidităţii polimerului (curba *3*). Ultima porţiune a curbei corespunde descompunerii polimerului la temperaturi ridicate.

VI.4.1.1. Influenţa masei molare

Aspectul curbelor termomecanice se modifică radical, datorită dependenţei diferite a lui T_g şi T_f de masa molară. Termenii inferiori nu prezintă o stare vîscoelastică, în acest caz avînd loc o trecere directă de la starea sticloasă la cea fluid vîscoasă. Începînd de la o anumită valoare limită a masei molare, specifică seriei omoloage, apare platoul orizontal, caracteristic stării vîscoelastice, a cărui mărime creşte odată cu masa molară. După cum s-a arătat, trecerea din starea sticloasă în cea vîscoelastică este condiţionată de mişcarea unor segmente de catenă (segment cinetic) [76], a căror lungime este dependentă de flexibilitatea macromoleculei, iar energia termică necesară mişcării unor astfel de segmente este aceeaşi,

indiferent de lungimea macromoleculei. În consecinţă, de la o anumită valoare a masei molare (egală cu mărimea segmentului cinetic de catenă), temperatura T_g devine independentă de masa molară, această valoare limită fiind specifică fiecărui polimer.

Datorită acestei corelaţii, în cazul cînd temperatura de descompunere termică este mai mare decît T_f, se poate determina masa molară a polimerului din curbele termomecanice [69, 77]. Avantajul acestei metode, faţă de alte metode de determinare a masei molare ((vîscozimetrie, osmometrie, difuzia luminii etc.), constă în faptul că nu este necesară solvirea polimerului.

Dacă polimerul este reticulat (masă molară infinită), atunci el nu va prezenta în curbele termomecanice starea de fluid vîscos, iar înălţimea palierului scade cu creşterea gradului de reticulare, mărindu-se temperatura de vitrifiere, pentru ca în final T_g să depăşească temperatura de descompunere, astfel că ea nu mai poate fi determinată experimental.

VI.4.1.2. Efectul distribuţiei masei molare

Curbele termomecanice ale polimerului polidispers diferă de cele ale polimerilor mai uniformi din punctul de vedere al distribuţiei masei molare, prin aceea că domeniile corespunzătoare temperaturilor de tranziţie sînt mai puţin clar definite, mai ales în domeniul de curgere, deoarece fracţiunile cu mase molare diferite, avînd mobilităţi variabile, trec în starea de curgere vîscoasă la temperaturi apropiate, dar diferite, astfel că acest domeniu se lărgeşte substanţial.

VI.4.1.3. Efectul plastifiantului

Plastifiantul este o substanţă cu masă molară mică, care produce o depresiune a temperaturilor de tranziţie, depresiunea fiind cu atît mai pronunţată cu cît concentraţia diluentului este mai mare [73]. Dacă polimerul este flexibil, odată cu creşterea conţinutului în plastifiant se constată în curbele termomecanice o micşorare a palierului T_f-T_g, ambele intervale de tranziţie deplasîndu-se spre temperaturi mai joase, în final palierul dispărînd, datorită formării unei soluţii lichide.

Din contră, în cazul unui polimer rigid se măreşte mobilitatea catenei cu creşterea conţinutului de plastifiant, astfel că se lărgeşte palierul din curba termomecanică, coborîndu-se concomitent, ca şi în cazul anterior, temperaturile de tranziţie.

VI.4.4.4. Efectul compoziţiei

Acest efect se poate urmări la trasarea curbelor termomecanice ale copolimerilor sau ale amestecurilor de polimeri. Aspectul curbelor va fi puternic influenţat de: natura componenţilor, conţinutul şi solubilitatea lor [77].

În general, temperaturile de tranziţie ale copolimerilor sînt mai joase decît cele ale homopolimerilor, numai introducerea grupărilor aro-

Scanned with OKEN Scanner

matice în catena principală a copolimerilor statistici conduce la creşterea temperaturii de vitrifiere [70, 78].

În cazul amestecurilor de polimeri [79], al copolimerilor bloc sau grefaţi [80], în curbele termomecanice vor apărea tranziţiile corespunzătoare fiecărui component în parte [81] cînd componenţii nu sînt solubili mutual. Dacă însă aceştia sînt parţial sau total solubili, atunci comportarea sistemului va fi mai apropiată de cea a unui copolimer statistic [82].

VI.4.2. Metode dinamice

Prima grupă de metode se foloseşte, în general, atunci cînd deformaţiile provocate se menţin un timp mai îndelungat (cîteva secunde sau zeci de secunde). Aceste metode însă nu pot fi utilizate atunci cînd revenirile la starea iniţială sînt foarte rapide. În aceste cazuri se aplică metodele dinamice, care sînt de asemenea utile şi pentru caracterizarea polimerilor întrebuinţaţi în scopuri speciale (construcţii de automobile, avioane etc.).

Principiul metodelor dinamice constă în determinarea dependenţei de temperatură a amplitudinii deformaţiilor produse de acţiunea unei tensiuni de amplitudine constantă ce variază sinusoidal. Curbele obţinute sînt foarte sensibile faţă de modificările în starea fizică a probei de aceea ele au mai fost denumite spectre termomecanice [83].

Spectroscopia termomecanică se bazează pe capacitatea polimerilor de a acumula sau de a cheltui energie mecanică în decursul deformaţiei [84, 85], cele două tipuri de energie putîndu-se evidenţia prin măsurători mecano-dinamice. Aceste determinări se pot realiza fie la frecvenţe joase, sub 5 000 Hz (vibraţie forţată, vibraţie-rezonanţă liberă sau forţată), fie la frecvenţe înalte de 10^3—10^7 Hz, aşa-numitele metode prin impulsuri.

Există foarte multe instrumente pentru măsurarea proprietăţilor mecano-dinamice [86], care au la bază principiul de funcţionare al pendulului torsional, lamei vibratorii, fasciculului rotitor etc.

Una dintre cele mai sensibile metode dinamice pentru caracterizarea semimicromecanică a polimerilor este analiza benzii torsionale („torsional braid analysis") care constituie de fapt o perfecţionare a metodei pendulului torsional. Ea face parte din grupul metodelor mecano-dinamice de vibraţie-rezonanţă liberă [83].

În varianta pendulului torsional, proba este supusă vibraţiilor torsionale sub formă de fir sau film [87], în timp ce în varianta benzii de torsiune, proba este depusă din soluţie sau topitură pe un suport format din mai multe filamente [88, 90], suportul multifilamentar (de ordinul miilor de filamente) fiind c nfecţionat din sticlă specială, cuarţ, cărbune amorf etc. Prin acest procedeu se măreşte sensibilitatea metodei, se micşorează cantitatea de material necesar determinării (~ 100 mg) şi există posibilitatea de a examina şi comportarea polimerilor fragili sau prea fluizi pentru a fi supuşi unor teste mecanice prin alte metode.

Curbele rezultate se înregistrează, la frecvenţă constantă în coordonate: rigiditate relativă, modul de forfecare, indice (decrement) logaritmic de amortizare sau tangenta de pierderi mecanice (tg δ) (în ordonată) în funcţie de temperatură (în abscisă).

Rigiditatea relativă este egală cu $1/P^2$, P fiind perioada de oscilaţie în secunde, iar indicele de amortizare este dat de relaţia :

$$\Delta = \frac{1}{n} \ln \frac{A_i}{A_{i+n}} \qquad \text{(VI.14)}$$

n fiind numărul de oscilaţii între două amplitudini date, A_i şi A_{i+n}, şi corespunde cantităţii de căldură rezultată din energia mecanică în timpul deformării. Tangenta de pierderi se defineşte ca raportul dintre energia cheltuită şi energia înmagazinată în timpul unei deformaţii ciclice, aceste energii fiind exprimate prin modulele de pierdere respective [91].

Temperaturile de transformare sînt cele corespunzătoare, fie punctului de inflexiune în curba de rigiditate relativă, fie maximului vîrfului de amortizare sau al tangentei de pierderi mecanice.

Spectrele termomecanice înregistrate în acest mod evidenţiază foarte clar modificările ce au loc în proba polimeră, iar în figura VI.21 sînt redate curbele pentru un amestec de polimeri amorfi format din policarbonat de etilenă şi policarbonat de propilenă [92]. Deoarece amestecul

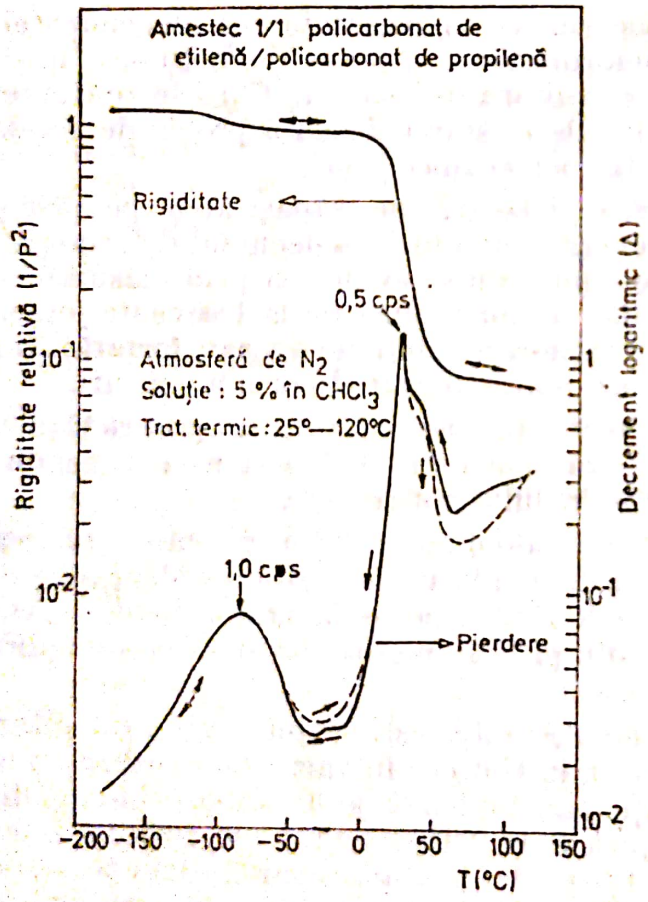


Fig. VI.21. — Spectrul termomecanic al amestecului 1 : 1 polietilencarbonat ; polipropilencarbonat [92].

este format din componenţi incompatibili, curba termomecanică reprezintă suma curbelor pentru cei doi constituenţi.

Sensibilitatea mare a acestor tehnici a permis studiul tranziţiilor la temperaturi joase pentru un număr mare de polimeri [86, 93, 94].

Curbele mecano-dinamice ale polimerilor cristalini sau parţial cristalini sînt mult mai complexe decît cele ale polimerilor amorfi, deoarece prezintă un număr mai mare de fenomene de tranziţie şi relaxare şi totodată

sînt puternic dependente de gradul de cristalinitate și de forma morfologică [92].

În figura VI.22 sînt redate pentru comparație curbele DTA, TG și termomecanice pentru triacetatul de celuloză [83] din care se poate constata că sensibilitatea ultimei metode este mult mai mare.

Influențele (masei molare, a concentrației adaosurilor, compoziției etc.) sînt mult mai clar evidențiate prin modificările poziției și mărimii maximului de amortizare. Astfel se pot aprecia limitele de solubilitate: polimer-plastifiant [91, 97], polimer-polimer [93], omogenitatea copolimerilor [86] modificările chimice care au avut loc în probă [98] etc.

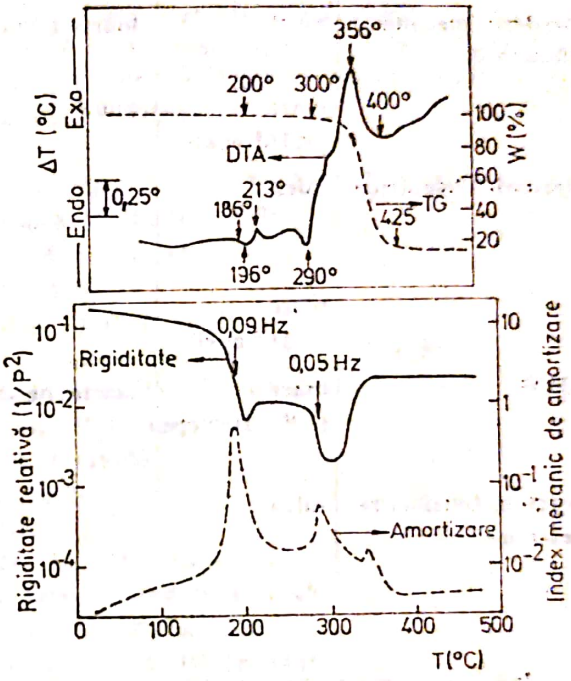


Fig. VI.22. — Curbele DTA, TG și termomecanice pentru triacetatul de celuloză; atmosferă de azot, $\beta_t = 2°C/min$ [83].

Pentru ilustrare, în figura VI.23 sînt prezentate curbele indice de amortizare funcție de temperatură, pentru policlorura de vinil plastifiată cu cantități variabile de dietilhexilftalat, observîndu-se o lărgire a maximului de amortizare și deplasarea lui spre temperaturi mai joase odată cu creșterea cantității de plastifiant.

O comparație a curbelor obținute prin cele două grupe de metode termomecanice permite să se tragă concluzia că sensibilitatea tehnicilor din cea de a doua grupă este mult mai mare. Totuși, rezultatele sînt dependente de frecvența utilizată, deoarece odată cu creșterea frecvenței, crește și rigiditatea efectivă a polimerului. Pentru fiecare grupă de determinări trebuie să se specifice sau frecvența la care s-au efectuat determinările, sau se măsoară proprietățile mecanice la mai multe frecvențe, rezultatele extrapolîndu-se pentru condiții standard.

Dacă se mărește frecvența, tranzițiile de la temperaturi joase tind să se suprapună peste cele de la temperaturi înalte astfel că, în general, rezoluția va fi mai bună la frecvențe mai mici.

În tabelul VI.1 este prezentată o comparație calitativă a tehnicilor termice folosite pentru măsurarea tranzițiilor [99] în polimeri.

TABELUL VI.1

Comparaţie calitativă a metodelor termice utilizate pentru determinarea temperaturilor de tranziţie [99]

Metodă	Frecvenţă efectivă	Sensibilitate	Specificitate pentru grupele funcţionale	Rezoluţie
Volum specific	mică	bună	nu are	bună
Căldură specifică	mică	echitabilă	,,	echitabilă
Pierderi mecano-dinamice	mică	foarte bună	echitabilă	bună
	mare ($<10^4$ cps)	bună	,,	echitabilă
Pierderi dielectrice	mică	,,	foarte bună pentru grupe polare	foarte bună exceptînd cazul cînd sînt prezenţi electroliţi
	mare ($<10^9$ cps)	,,	foarte bună pentru grupe polare	echitabilă
RMN	mare (10^5—10^8) cps	foarte bună	foarte bună pentru atomi de azot şi fluor	variază de la excelent la echitabil
Curgere, tensionare, relaxare	mică	,,	nu, cu excepţia modificărilor chimice	bună

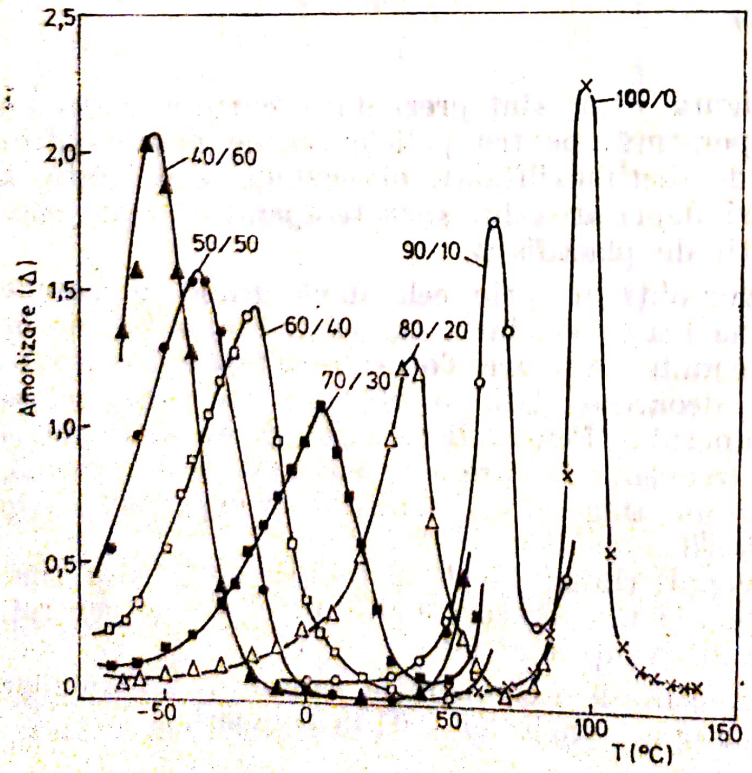


Fig. VI.23. — Efectul plastifiantului (dietilhexilftalat) asupra formei maximului de amortizare al policlorurii de vinil [91].

Metodele termomecanice s-au dezvoltat mult în ultimul timp datorită simplităţii lor şi a posibilităţilor pe care le oferă pentru determinarea rapidă şi cu precizie a caracteristicilor importante ale materialelor polimere, modificărilor chimice pe care ele le suferă la încălzire, a reacţiilor chimice etc. Toate aceste informaţii, în ultimă instanţă, sînt foarte importante pentru aprecierea proprietăţilor tehnologice ale polimerilor.

BIBLIOGRAFIE

1. W.H. Starkweather, B. G. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, **52**, 4708 (1930).
2. L.C. Rubens, R.E. Skochdopole, *Encyclop. of Polymer Sci. and Technology*, **5**, 83 (1966).
3. N.E. Luce, Styrene edit. R.H. Bover, R.F. Boundy, Reinhold, New York, 1952), cap. 5.
4. F.J. Vocks, A.R. Crane, *Analyt. Chem.*, **31**, 1096 (1959).
5. L.C. Bell, *J. Sci. Instr.*, **38**, 27 (1961).
6. C.L. Rubens, E.R. Skochdopole, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 1487 (1965).
7. D.P. Bartlett, H. Kwart, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1051 (1950).
8. E.P. M. Allen, F.J. Harrod, *Makromol. Chem.*, **32**, 153 (1959).
9. M.G. Burnett, J.P. Tait, *Polymer*, **1**, 151 (1960).
10. M. G. Barteney, A.I. Luchianov, *Zhur. Fiz. Khim.* **29**, 1486 (1955).
11. M.G. Bartenev, A.I. Gorbatkina, A.I. Luchianov, *Plast. massl*, **1**, 263 (1963).
12. M.G. Bartenev, A.I. Gorbatkina Visokomol. Soedn, **1**, 769 (1966).
13. N. Bekkedahl, *J. Res. Nat. Bur. Stand* **43**, 145 (1948).
14. W.W. Wendlandt, *Anal. Chim. Acta*, **33**, 6 (1965).
15. H.L. Tung, *J. Polym. Sci.*, Part. **A-2**, 5 (1967).
16. A.H. Sauer, *Rev. Sci. Inst.*, **39**, 562 (1968).
17. N.G. Foster, G.R. Griskey, *J. Sci. Instr.*, **41**, 759 (1964).
18. N.G. Foster, Ph. D. Thesis, Virginia Polytehnic Institute, 1965.
19. A.W. Hang, M.S. Thesis, Virgina Polytehnic Institute, 1965.
20. D. Grindstoff, M. S. Thesis, Virginia Polytechnic Institute, 1966.
21. N. Waldman, G. G. Beyer, G. R. Griakey, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1507 (1970).
22. W.G. Miller, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2335 (1971).
23. V.J. R. Höjfors, M.G. P. Flodin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1859 (1972).
24. Lee Shirley, R. Simha, *Macromolecules*, **7**, 909 (1974).
25. H.J. Pearce, G.P. Mardon, *J. Sci. Instr.* **36**, 457 (1969).
26. Y. Maeda, H. Kanetsuma, *J. Polym. Sci.*, **12**, 2551 (1974).
27. A. Weitz, B. Wunderlich, *J. Polym. Sci.*, **12**, 2473 (1974).
28. H.J. Reinshagen, W. R. Dunlap, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1073 (1975).
29. F. Paulik, J. Paulic, L. Erdey, *Microchim. Acta*, **1966**, 854.
30. J.W. Wrasidlo, Polym. Prepr., **12**, 755 (1971).
31. Encyclopedia of Polymer Sci. and Technol., **5**, 528 (1966).
32. H.A. Sharbangh, The Status of DC Conduction in Polymeric Insulation, Elect. Insul. Conf., Washington, Feb. 18, 1962.
33. R. Barker, *J. Appl. Phys.*, **35**, 87 (1964).
34. J. Hoffman, „The Mechanical and Electrical Properties of Polymers", I.R.E. Trans. Comp., Ptsb., 1957, cap. 4, 42.
35. P. Debey, „Polar Molecules", Dover Publ., Inc,, New York, 1945.
36. T. Dakin, *Trans. Elect. Chem. Soc.*, **83**, 175 (1943).
37. S. Place, *Elect. Mag.*, **54**, 95 (1954).
38. A. Scott şi colab., *J. Res. Nat. Bur. Stand*, **A-66**, 269 (1962).
39. D. McCall, E. Andersen, J. *Chem. Phys.*, **32**, 237 (1960).

Scanned with OKEN Scanner

dispersity of High-Molecular-Weight Componds", USSR Academy of Science, Moscow, 1963.
78. V.V. Korshak şi colab., *Vtsokomol. Soedn.*, **B-13**, 150 (1971).
79. L.S. Gutzu, V.I. Golub, *Mehanika Polym.*, **4**, 758 (1971).
80. L. Zapata şi colab., *J. Polym Sci., Symposium*, **42**, 257 (1973).
81. J. Periard, A. Banderet, G. Riess, *Angew. Makromol. Chem.*, **15**, 37 (1971).
82. T.H. Meltzer, W. J. Dermondy, A. V. Tobolsky, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 765 (1964).
83. J.K. Gilham, Encyclop. Polym. Sci. Technol., vol. 14 (1971); *CRC Critical Rev. Macromol. Sci.*, **1**, 83 (1972).
84. R.F. Boyer, *Polym. Eng. Sci.*, **8**, 16 (1968).
85. A. Eisenberg, McShen, *Rubber. Chem. Technol.*, **43**, 156 (1970).
86. Ref. 75, cap. 7, p. 138.
87. ASTM Standard D 2236; "Dynamic Mechanical Properties of Plastics by Means of a Torsional Pendulum", American Society for Testing and Materials; Philadelphia, 1969.
88. J.K. Gilham, M. Roller, *J. Appl. Polym. Sci. Symposia*, **2**, 45 (1966).
89. A.F. Lewis, M. Roller, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 422 (1962).
90. J.K. Gilham, *Polym. Eng. Sci.*, **7**, 225 (1967).
91. J.D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", John Wiley & Sons Inc., New York, 1961, p. 31, 203, 336, 368; K. Wolf, *Kunststoffe*, **41**, 89 (1951).
92. K. Udipi, J.K. Gilham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1575 (1974).
93. M.G. Wyzgoski, G.S. Y. Yeh, *Polym. J.*, **1**, 29 (1973); M. Toyama, T. Ito, *Polymer Plost. Technol. Eng.*, **2**, 161 (1973).
94. L.M. Robeson, J. A. Faucher, *Polym. Letters*, **7**, 35 (1969).
95. M. Takayanagi, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B-9**, 391 (1974).
96. L.D. Muus, N.G. McCrum, F.C. McGraw, *S. P. E. Journal*, **15**, 368 (1959).
97. S.E.B. Petrie şi colab., Polym. Preprints, **14**, 1254 (1973).
98. B.N. Komarov, L.S. Petz, *Mehanika Polym.*, **1**, 167 (1977).
99. R.F. Boyer, *J. Polym. Sci.*, **C-14**, 1 (1966).

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul VII

CROMATOGRAFIA GAZOASĂ PE POLIMERI

VII.1. Introducere

Cromatografia gazoasă este una dintre tehnicile experimentale cele mai larg aplicate în prezent, mai ales în scopuri analitice, cu toate că ea poate fi utilizată cu succes şi pentru obţinerea unor informaţii privind structura şi morfologia substanţelor chimice, problema caracterizării polimerilor prezentînd un interes deosebit din punctul nostru de vedere.

Deşi se cunoşteau unele lucrări care utilizau cromatografia gazoasă pentru evidenţierea domeniilor de topire ale polimerilor [1—3], studiul propriu-zis al structurii şi morfologiei stării macromoleculare s-a declanşat odată cu apariţia lucrărilor lui Guillet şi colab. [4—6] care au utilizat polimerii ca fază staţionară în coloanele cromatografice. Luînd în considerare că modul de lucru se aseamănă mult cu tehnica fasciculelor moleculare folosită pentru studiul reacţiilor în fază gazoasă, autorii au preferat denumirea de „metoda probelor moleculare", cu toate că s-ar putea utiliza şi denumirea de „cromatografia gazoasă pe polimeri", care după părerea noastră exprimă mai bine scopul urmărit de această metodă.

Trebuie amintit aici că în articolele mai noi, inclusiv într-un articol de sinteză, Guillet utilizează şi numele de „cromatografie gazoasă inversă [7].

În esenţă metoda implică trimiterea prin intermediul gazului purtător, a unui flux de molecule de probă de-a lungul unui strat fix de polimer, depus sub formă de film subţire, fie direct pe peretele interior al unei coloane capilare, fie pe un material inert folosit obişnuit ca umplutură în coloane cromatografice. Moleculele de probă injectate în coloana cromatografică vor suferi mişcări de difuzie în toate direcţiile, mişcarea cu viteza U, în direcţia de curgere, fiind susţinută de curentul gazului purtător. Dacă nu există nici un fel de interacţiune între moleculele gazoase şi stratul-suport fix, atunci nu va interveni nici o modificare în viteza U, în direcţia de curgere; dacă însă se manifestă orice fel de interacţiune cu moleculele de polimer, atunci apare o întîrziere a vitezei de curgere nete a moleculelor de probă, în comparaţie cu viteza de curgere a gazului purtător. Intensitatea şi natura acestei interacţiuni depind de structura şi morfologia polimerului şi orice modificare a naturii forţelor de interacţiune va fi reflectată în „diagrama de reţinere" obţinută. Cea mai simplă metodă de redare a datelor cromatografice în vederea construirii diagramei de reţinere este ilustrată în figura VII. 1, în care s-a reprezentat în funcţie de inversul temperaturii absolute, logaritmul timpului de reţinere (respectiv direct al distanţei d) raportat la vîrful sau frontul vîrfului cromatografic corespunzător probei moleculare—procedeu recomandat de Cruickshank şi colab. [8].

Scanned with OKEN Scanner

Informaţii mult mai corecte se obţin dacă în locul timpului de reţinere (sau al distanţei corespunzătoare de pe cromatogramă) şi care este dependent de condiţiile de lucru, se utilizează aşa-numitele „volume de reţinere specifice (V_g)" evaluate conform procedeelor descrise în literatură [9, 10]. În general, partiţia moleculelor de probă între faza gazoasă şi faza staţionară depinde de natura forţelor de interacţiune şi se reflectă în volumele de reţinere. Reprezentarea volumului de reţinere într-o scară semilogaritmică faţă de inversul temperaturii absolute, conduce, atîta timp cît nu se schimbă natura forţelor de interacţiune, la o dreaptă a cărei pantă este legată fie de căldura de dizolvare în cazul interacţiunii gaz-lichid (cromatografia gaz-lichid, CGL), fie de căldura de adsorbţie la

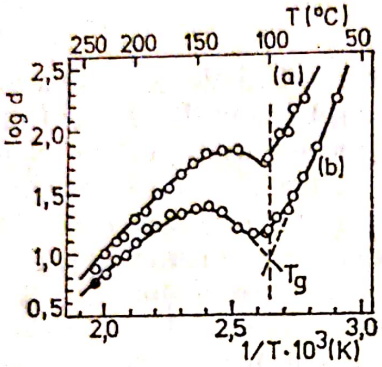


Fig. VII.1. — Diagramă de reţinere pentru n-hexadecan pe PMMA (0,357g pe cromosorb W).
a — distanţa faţă de vîrf ; b — distanţa faţă de frontul vîrfului cromatografic.

interacţiunea gaz-solid (cromatografia gaz-solid, CGS). Fazele staţionare polimere prezintă abateri de la o astfel de comportare liniară în domeniul tranziţiilor cînd se modifică proprietăţile sorbtive, datorită schimbării structurilor morfologice (sau de fază).

VII.2. Modul de lucru şi aparatura

Polimerul, ale cărui caracteristici structural-morfologice dorim să le determinăm cu ajutorul metodei probelor moleculare, este depus din soluţie pe un suport cromatografic inert (sau direct pe peretele coloanei cromatografice capilare). Prin agitare continuă şi încălzire lentă, într-un curent de gaz inert, se evaporă solventul. Îndepărtarea totală a solventului se asigură prin încălzirea uşoară în vid, iar cantitatea totală de polimer depus se evaluează de obicei prin cîntărire. Folosind un vibrator mecanic, suportul cu polimerul depus este împachetat într-o coloană cromatografică, care este apoi montată într-un cromatograf de gaze.

În continuare se injectează o cantitate de aproximativ 1 μl de probă moleculară (de obicei un nesolvent pentru polimerul respectiv) în curentul de gaz purtător, împreună cu o substanţă inertă (aer sau metan) care nu interacţionează deloc cu moleculele de polimer, pentru a marca timpul, t_A, necesar pentru parcurgerea, cu viteza u, a coloanei cromatografice de către gazul purtător. Timpul de reţinere ajustat al probei moleculare, t'_R, este dat de distanţa între maximele vîrfului de aer (sau metan) şi al probei moleculare (vezi fig. VII. 2) şi depinde de intensitatea interacţiunii dintre proba moleculară şi polimerul depus pe coloana cromatografică. Menţionăm că în afară de timpul de reţinere ajustat, t'_R, pentru caracterizarea vîrfului cromatografic al probei moleculare se mai utilizează şi aşa-numitul

timp de reţinere, t_R. Datele experimentale arată că timpul de reţinere depinde de concentraţia probei moleculare în curentul de gaz purtător, astfel încît este recomandată o extrapolare a acestei mărimi pentru diluaţie infinită. Practic, timpul de reţinere, t_R, rămîne constant dacă volumul probei injectate este mai mic de 0,01 μl.

Volumul de gaz purtător scurs prin coloana cromatografică pe durata timpului de reţinere se numeşte volum de reţinere. Volumul de reţinere depinde de viteza de curgere a gazului purtător,

$$V_R = t_R \dot{V} \qquad \text{(VII.1)}$$

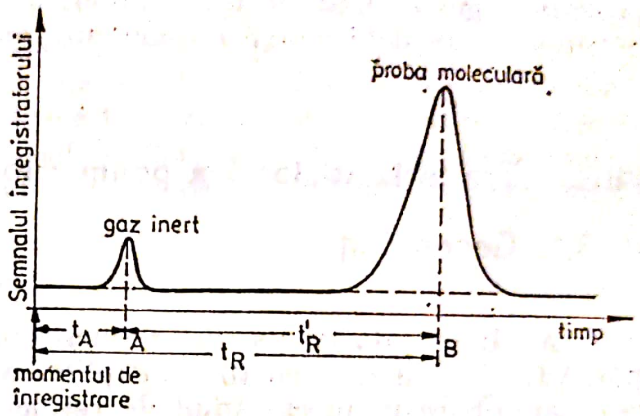


Fig. VII.2. — Cromatogramă schematică a eluării probei moleculare.

unde $\dot{V} = \frac{dV}{dt}$ este viteza de curgere volumetrică (debitul) a gazului purtător, la temperatura de lucru respectivă. În mod similar expresia:

$$V'_R = t'_R \cdot \dot{V} \qquad \text{(VII.1a)}$$

va reprezenta volumul de reţinere ajustat.

Datorită scăderii de presiune de-a lungul coloanei cromatografice şi compresibilităţii gazului purtător, viteza de curgere creşte de-a lungul coloanei aflată la o temperatură dată, T. Din această cauză se recomandă corectarea vitezei de curgere prin factorul de compresibilitate a gazului, j, dat de relaţia [11]:

$$j = \frac{3}{2} \frac{(p_i/p_e)^2 - 1}{(p_i/p_e)^3 - 1}$$

unde p_i este presiunea gazului purtător la intrarea în coloană, iar p_e presiunea la ieşirea din coloana cromatografică.

Introducînd această expresie în relaţia pentru volumul de reţinere ajustat, se obţine volumul de reţinere net:

$$V_N = V'_R j = t'_R \dot{V} \frac{3}{2} \frac{(p_i/p_e)^2 - 1}{(p_i/p_e)^3 - 1} \qquad \text{(VII.2)}$$

care raportat la cantitatea de fază staţionară, w_{st} (cantitatea de polimer depus pe suportul inert) şi la temperatura de referinţă de 0°C, conduce la volumul „specific de reţinere" V_g.

$$V_g = (V_N/w_{st}) \frac{273}{T} \qquad \text{(VII.3)}$$

Volumul specific de reţinere caracterizează echilibrul de interacţiune probă moleculară-polimer, iar dependenţa de temperatură poate fi exprimată prin ecuaţia Clausius- Clapeyron corespunzătoare :

$$\log V_g = -\Delta H/2{,}3\ RT + C \qquad \text{(VII.4)}$$

unde ΔH este căldura de sorbţie respectivă, T temperatura absolută, iar C o constantă.

În ceea ce priveşte aparatura, metoda probelor moleculare foloseşte aparatura gaz-cromatografică standard, prevăzută cu un manometru de presiune şi un debitmetru de control pentru gazul purtător.

VII.3. Tranziţia sticloasă a polimerilor

VII.3.1. Generalităţi

Analizînd diagrama de reţinere în domeniul tranziţiei sticloase (fig. VII. 3) Guillet şi colab. au explicat această comportare specifică printr-o schimbare în mecanismul de reţinere. În timp ce sub T_g (reg. I), reţinerea are loc exclusiv datorită adsorbţiei pe suprafaţa filmului de polimer scăzînd cu mărirea temperaturii, creşterea mobilităţii moleculare la şi deasupra T_g (reg. II), datorită începerii sorbţiei şi în masă, este însoţită de o creştere a volumul i de reţinere. La temperaturi şi mai ridicate (reg. III) se restabilesc condiţi le echilibrului de sorbţie, iar volumele de reţinere î masă descresc din nou cu creşterea temperaturii. Experimental s-a

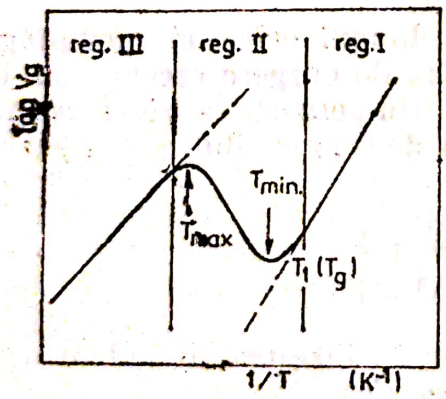


Fig. VII.3. — Diagramă de reţinere generalizată pentru un polimer amorf.

constatat că temperaturile de tranziţie evidenţiate pe această cale concordă satisfăcător cu valorile obţinute prin DSC.

Importanţa teoretică şi practică a cunoaşterii temperaturii de tranziţie sticloasă în sistemele polimere a fost pusă în evidenţă printr-un studiu efectuat pe un PS anionic [7]. Pornind de la relaţia (VII.2) pentru volumul de reţinere net V_N, se poate formula expresia corectată pentru volumul de reţinere net la 0°C :

$$V_N^0 = t_R' \dot{V} \frac{273{,}2}{T} \frac{3}{2} \frac{(p_i/p_e)^2 - 1}{(p_i/p_e)^3 - 1} \qquad \text{(VII.2a)}$$

Ţinîndu-se seama de fenomenele de sorbţie care intervin, se poate defini atunci un volum specific de reţinere, V_g ($cm^3 \cdot g^{-1}$) şi un volum de reţinere superficial, U_s ($cm^3 \cdot m^{-2}$) prin expresiile:

$$V_g = V_N^0 / w_{st} \qquad \text{(VII.5)}$$

$$U_s = V_N^0 / A_{st} \qquad \text{(VII.6)}$$

unde w_{st} şi A_{st} reprezintă masa (în g) şi, respectiv, aria suprafeţei (în m^2) ale fazei staţionare polimere.

În faza lichidă singurul mecanism de reţinere este sorbţia în masa lichidă, caracterizată prin volumul specific de reţinere (V_g) în timp ce în faza solidă acţionează mecanismul de adsorbţie pe solid, volumul de reţinere superficial (U_s) redînd omportarea respectivă a polimerului. Atunci cînd intervin ambele efecte—adică adsorbţia de suprafaţă şi sorbţia în masă — datele de reţinere, atît pe faze staţionare de masă molară mică [12], cît şi pe faze staţionare polimere [7, 13] pot fi reprezentate satisfăcător prin relaţia:

$$V_N^0 = K_b w_{st} + K_{ad} A_{st} \qquad \text{(VII.7)}$$

unde K_b şi K_{ad} reprezintă coeficientul de partiţie pentru sorbţia în masă şi respectiv, adsorbţia de suprafaţă, definite după cum urmează:

$$K_b = \frac{\text{cantit. de solvit (probă moleculară)/g fază staţionară}}{\text{cantit. de solvit/cm}^3\text{ gaz purtător la } T \text{ coloanei}}$$

$$K_{ad} = \frac{\text{cantit. de solvit/m}^2\text{ suprafaţă adsorbantă}}{\text{cantit. de solvit/cm}^3\text{ gaz purtător la } T \text{ coloanei}} \qquad \text{(VII.8)}$$

Aceşti coeficienţi au prin urmare semnificaţia unor constante de echilibru.

Pentru evidenţierea acestor efecte, autorii au folosit în studiul lor coloane cromatografice cu suporturi inerte şi cantităţi de polimeri diferite, iar datele experimentale obţinute sînt înfăţişate în figura VII.4 şi tabelul VII.1. Analizînd aceste date se constată schimbări esenţiale în forma diagramei de reţinere în funcţie de raportul suprafaţă/volum al fazei staţionare polimere. Pe măsura micşorării cantităţii de polimer depuse se şterge abaterea de la liniaritate, caracteristică tranziţiei T_g, iar la acoperiri suficient de mici (0,3%), minimul corespunzător temperaturii de tranziţie T_g nu mai este decelabil. Aceste modificări ale diagramelor de reţinere sînt evidenţiate în tabelul VII.1 prin cele trei temperaturi caracteristice: a maximului, minimului şi a primei deviaţii de la liniaritate (T_1). În contrast cu variaţiile mari ale temperaturilor corespunzătoare maximului şi minimului, temperatura T_1 rămîne practic constantă. Suplimentar s-a stabilit că această temperatură este aproape identică cu temperatura T_g măsurată prin DSC [7, 14] (vezi tabelul VII.2).

Se aduc şi argumente logice în favoarea acestei observaţii (fig. VII.3).

Devierea de la regiunea liniară corespunzătoare adsorbţiei de suprafaţă (reg. I) este observată la prima contribuţie decelabilă a sorbţiei în masă la volumul net de reţinere, indicînd penetrarea probelor moleculare în masa polimerului. Minimul curbei de reţinere corespunde la viteze

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL VII.1

Parametrii de coloană, temperaturile caracteristice şi ariile suprafeţelor fazelor staţionare de PS

Coloana	1	2	3	4	5	6	7	8	9*)
Acoperire procentuală	19,7	12,5	4,87	0,979	0,359	0,0717	0,022	0,0040	0,467
Grosimea stratului, Å	17000	10800	4200	850	310	60	19	3,5	3550
Temperaturi caracteristice :									
Maxim	167	143	134	115	—	—	—	—	124
Minim	112	107	104	102	—	—	—	—	104
Prima deviaţie, T_1	96—98	98	97	98	98	98	—	—	96
I Aria suprafeţei (relaţia (VII.9))	0,108	0,092	0,100	0,101	0,092	0,110	0,103	0,414	—
II Aria suprafeţei (relaţia (VII.10))	0,080	0,085	0,100	0,108	0,105	0,101	0,112	0,200	—
	0,002	0,001	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	—

*) Singura coloană în care s-a folosit ca suport inert bile de sticlă (70—80 mesh); celelalte au folosit cromosorb G (70—80 mesh), dimetilclor silanizat (DMCS).

Scanned with OKEN Scanner

egale de sorbţie în masă şi adsorbţie pe suprafaţă, în timp ce maximul este atins atunci cînd creşterea sorbţiei în masă, datorită creşterii constantei de difuzie D a probei moleculare, este contrabalansată de scăderea efectului de reţinere datorită volatilităţii crescute a probei. Ambele puncte extreme depind de masa probei polimere, cît şi de temperatură, datorită faptului că ele se referă la stări dinamice de echilibru.

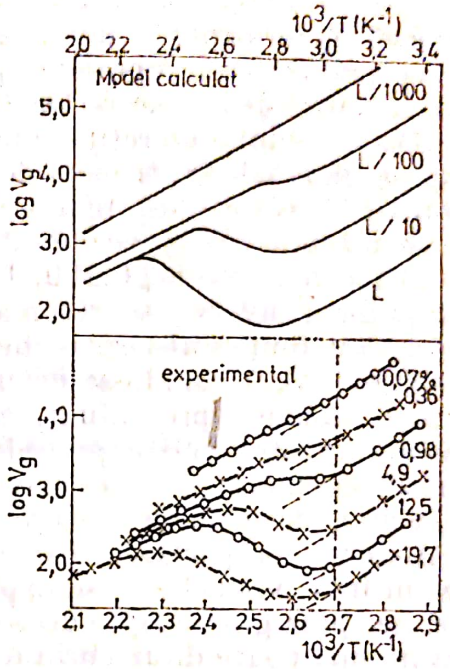


Fig. VII.4. — Efectul grosimii L a stratului de polimer (PS) asupra diagramelor de reţinere pentru n-hexadecan (experimental, grosimea acoperirii este exprimată în % W/W).

TABELUL VII.2

Temperaturile de tranziţie sticloasă (T_g °C) măsurate prin cromatografia gazoasă pe polimeri (CGP) şi DSC

Polimerul	CGP		DSC
	Minimul curbei de reţinere	Prima deviaţie	
	PMMA de tacticităţi diferite		
I	88	60	57
S	131	105	118
H	101,5	81,5	79
	PVC — plastifiat		
% (w/w) DOP			
0	80	71,5	80
4,8	64	57,5	52 (5,2 % DOP)
9,9	40,5	34,5	33
20,9	—10	—20	—15,5
	Copolimeri S—B		
% (w/w) Stiren			
23	—49	—55	—56
45	—29	—39	—38,5
85	54	47	50

Alături de modificările în forma diagramei de reţinere, funcţie de grosimea stratu ui de polimer depus în coloanele cromatografice, se observă şi o dependenţă a volumului de reţinere specific (V_g) de acelaşi parametru. Reformulînd expresia generală (VII.7):

$$V_g = V_N^0/w_{st} = K_b + K_{ad}(A_{st}/w_{st}) \qquad \text{(VII.7a)}$$

se observă că termenul al doilea scade cu creşterea cantităţii depuse (w_{st}), deoarece practic aria suprafeţei polimerului depus (A_{st}) nu se schimbă. Numai la valori de acoperire foarte mici cei doi termeni pot deveni comparabili. Dacă volumul de reţinere net total din reg. III ar fi efectiv independent de w_{st}, punctele experimentale ar trebui să se aşeze pe o dreaptă comună, dar după cum rezultă din figura VII.4 volumul de reţinere specific se măreşte pe măsură ce w_{st} scade, deoarece termenul al doilea din ecuaţia (VII.7a) nu mai este neglijabil. Din această cauză, în studiul cromatografiei gazoase inverse, se recomandă utilizarea ecuaţiei (VII.7a) pentru corecţia contribuţiei absorbţiei de suprafaţă la volumul de reţinere specific în masă (V_g), folosindu-se depuneri de polimeri crescînd şi extrapolînd pentru w_{st} tinzînd spre infinit, cînd termenul doi din expresia (VII.7a) devine zero. Totuşi, acest procedeu nu poate fi generalizat pentru fazele staţionare polimere, deoarece o extrapolare pentru $w_{st} \to \infty$ de fapt conduce la un volum de reţinere specific fără sens, $V_g \to 0$ [7,15].

Această comportarea caracteristică fazelor staţionare polimere în domeniul înalt vîscoelastic se explică prin aceea că în cazul unor straturi de polimer prea groase, spre deosebire de absorbţia în lichide, proba moleculară nu mai poate difuza prin întreaga masă în timpul ei de trecere prin coloana cromatografică, astfel că volumul de reţinere specific calculat apare mult mai mic în raport cu cel real. Din această cauză volumul de reţinere specific va prezenta şi o dependenţă de viteza de curgere a gazului purtător, fiind cu atît mai mic, cu cît debitul gazului purtător este mai mare.

În ceea ce priveşte determinarea experimentală a temperaturii corespunzătoare primei deviaţii, a fost elaborat şi un program de calcul în vederea măririi preciziei evaluărilor respective. Întrucît la temperaturi sub T_1 diagrama de reţinere se prezintă liniară, pantele dreptelor trasate prin orice număr de puncte experimentale, trebuie să rămînă constante, pînă ce în calcul se include primul punct de deviere de la liniaritate. Similar şi derivata curbei experimentale se schimbă brusc în punctul respectiv.

VII.3.2. Adsorbţia superficială

Fazele staţionare polimere reprezintă un mijloc atractiv pentru studiul fenomenelor de suprafaţă. Existenţa unui singur mecanism de reţinere sub temperatura T_g — adsorbţia de suprafaţă — permite reformularea relaţiei (VII.7) după cum urmează:

$$V_N^0 = V_{ad} = K_{ad}A_{st} \qquad \text{(VII.7b).}$$

Prin urmare, măsurînd valoarea V_g pentru o fază staţionară pentru care se cunoaşte aria suprafeţei, A_{st}, a suportului inert, se poate calcula

coeficientul de adsorbţie superficială, K_{ad}, pentru un sistem dat polimer-probă moleculară. Comparînd în continuare volumele de reţinere măsurate pentru acelaşi sistem polimer-probă moleculară, utilizînd însă suporturi inerte, diferite, se pot evalua ariile suprafeţelor acestor suporturi.

Ţinînd seama de dependenţa de temperatură a constantei de adsorbţie, K_{ad},

$$\ln K_{ad} = \ln K^0_{ad} - (\Delta H_{ad}/RT) \qquad \text{(VII.8a)}$$

respectiv înlocuind în (VII.7b)

$$\ln V^0_N = \ln V_{ad} = \ln K^0_{ad} - (\Delta H_{ad}/RT) + \ln A_{st} \qquad \text{(VII.9)}$$

se pot evalua atît constanta K^0_{ad}, cît şi căldura de adsorbţie pentru un sistem probă moleculară-polimer dat. După cum se observă din figura VII.5, diagramele de reţinere obţinute pe două coloane cu PS de aproximativ aceeaşi grosime de acoperire dar depuse pe două suporturi cu suprafeţe diferite, indică valori mai mari ale volumului specific V_g la temperaturi sub T_g pentru coloana cu suportul cu aria suprafeţei mai mare. În ceea ce priveşte regiunea sorbţiei în masă, valorile V_g sînt identice, aşa cum s-a prezis teoretic.

Pe de altă parte, cunoscînd acoperirea de către moleculele de polimer a fazei staţionare, adică aria suprafeţei accesibilă pentru adsorbţie, S_p, şi cantităţile utilizate de polimer şi suport inert, se poate calcula aria suprafeţei pentru orice grosime de acoperire din relaţia:

$$A_{st} = w_{st} S_p (100/x - 1) \qquad \text{(VII.10)}$$

în care x reprezintă acoperirea procentuală.

Diagrame de reţinere superficială pentru n-hexadecan pe PS în coloane cu grade de încărcare diferite sînt ilustrate în figura VII.6.

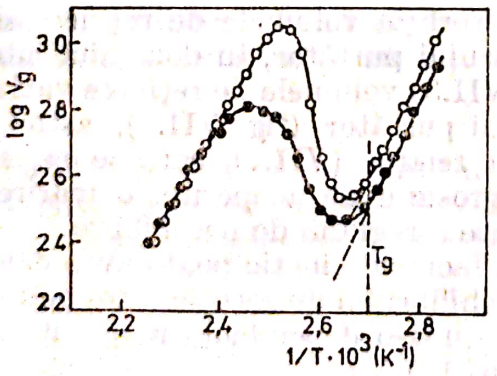


Fig. VII.5. — Diagrama de reţinere pentru n-hexadecan pe PS depus pe (●) bile de sticlă şi (o) cromosorb G.

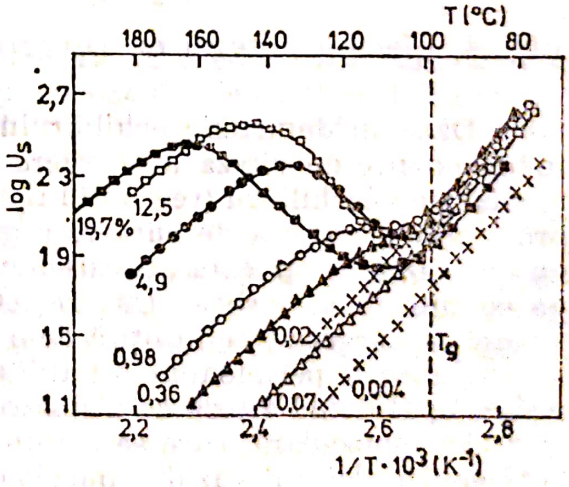


Fig. VII.6. — Volumele de reţinere superficiale pentru n-hexadecan pe PS în coloane cu grosimi de acoperire diferite.

Folosind aceste date şi cunoscînd aria coloanei nr. 3 au fost estimate, folosind relaţia (VII.10), suprafeţele coloanelor utilizate, care, împreună cu valorile corespunzătoare calculate din dependenţa de temperatură a coeficientului de adsorbţie superficială, sînt redate în tabelul VII 1. După cum se vede din datele redate în tabel, concordanţa valorilor este mulţumitoare.

VII.3.3. Reţinerea în masă

Întrucît la temperaturi sub T_c, reţinerea moleculelor de probă se datoreşte numai adsorbţiei superficiale, contribuţia relativă a sorbţiei în masă la temperaturi superioare lui T_g poate fi evaluată prin extrapolarea datelor de reţinere superficială spre temperaturi mai ridicate. Volumul de reţinere în masă (V_b) poate fi deci calculat în baza ecuaţiei (VII.7) din expresia:

$$V_b = K_b w_{st} = V_N^0 - K_{ad} A_{st} \qquad \text{(VII.11)}$$

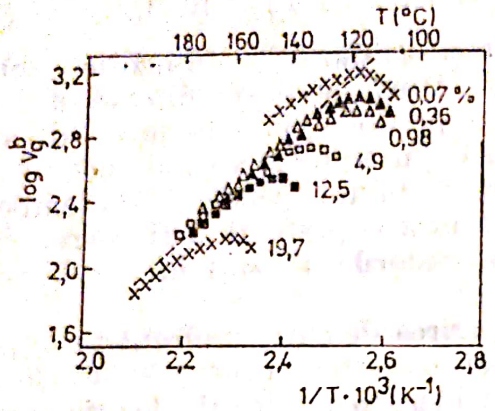


Fig. VII.7. — Volumele de reţinere în masă pentru n-hexadecan pe PŞ.

În figura VII.7 se redau volumele de reţinere în masă specifice ($V_b/w_{st} = V_g^b$), folosind datele de reţinere prezentate în figura VII.4. Aşezarea punctelor, practic pe o dreaptă în regiunea corespunzătoare sorbţiei în masă, sugerează instalarea unui echilibru de sorbţie şi confirmă valabilitatea ipotezelor formulate mai sus.

VII.3.4. Efectele vitezei de curgere

Dacă în domeniile echilibrului de sorbţie volumele de reţinere sînt independente de viteza de curgere a gazului purtător, în domeniul intermediar de neechilibru (reg. II în figura VII.3) volumele de reţinere variază pronunţat cu viteza de curgere a gazului purtător (fig. VII.8), astfel că nu mai poate fi aplicată acestui domeniu relaţia (VII.7), care se bazează pe echilibrul de sorbţie. Cu creşterea grosimii de acoperire, o mărire a vitezei de curgere este însoţită de o lărgire a regiunii de neechilibru.

Datele experimentale au arătat că factorul cinetic poate avea efecte nedorite, afectînd viteza de instalare a echilibrului de sorbţie între polimer şi proba moleculară, care se manifestă printr-o dependenţă a timpilor de reţinere de debitul gazului purtător [16, 17].

Încercările de explicare teoretică pornesc de la ecuaţia de bază a cromatografiei gazoase [17, 18], reformulată cu un termen suplimentar pentru adsorbţia superficială:

$$\frac{\partial c}{\partial x} + a\frac{\partial c}{\partial V} + m\frac{\partial q}{\partial V} + s\frac{\partial \Gamma}{\partial V} = 0 \qquad \text{(VII.12)}$$

unde V reprezintă volumul de gaz scurs prin coloana de lungime l (cm³), x distanţa de la intrarea în coloană (cm), q concentraţia probei în faza staţionară (mol/g), c concentraţia probei în faza gazoasă (mol/cm³),

$m = w_{st}/l$ masa fazei staţionare pe unitate de lungime a coloanei (g/m), iar a volumul fazei gazoase pe unitatea de lungime a coloanei (cm^3/cm). În termenul adiţional $s = A_{st}/l$ se referă la aria interfeţei dintre faza staţionară şi faza gazoasă pe unitate de lungime a coloanei (cm^2/cm), iar Γ la concentraţia superficială de exces a probei (mol/cm^2), [19]. Se admite că echilibrul între concentraţia în faza gazoasă, c, şi concentraţia în masă,

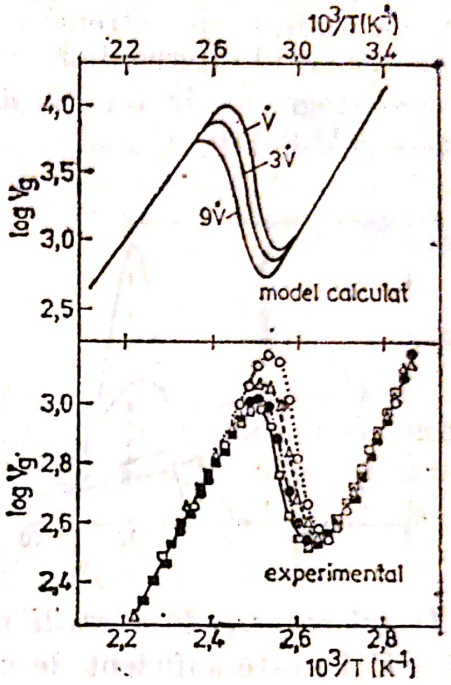


Fig. VII.8. — Diagramele de reţinere la diferite debite ale gazului purtător pentru n-hexadecan pe PS. Δ—36,9 $cm^3 \cdot min^{-1}$; ●—54,7 $cm^3 \cdot min^{-1}$; □—74,9 $cm^3 \cdot min^{-1}$; o — extrapolat.

q, se atinge cu o viteză dependentă liniar de diferenţa dintre concentraţia respectivă şi concentraţia de echilibru adică:

$$dq/dt = \dot{V}\, dq/dV = K(\beta c - q) \qquad \text{(VII.13)}$$

unde β reprezintă coeficientul de partiţie, iar K o constantă echivalentă cu o constantă de viteză de ordinul I. Spre deosebire de echilibrul de sorbţie în masă, echilibrul de adsorbţie superficială este atins, astfel că în orice moment este îndeplinită condiţia de echilibru:

$$\Gamma = \beta_{ad} c \qquad \text{(VII.14)}$$

în care β_{ad} reprezintă coeficientul de partiţie superficială. Suplimentar se presupune că proba moleculară este injectată sub forma unui flux infinit de îngust, astfel încît condiţiile iniţiale pot fi formulate după cum urmează:

$$q(0, x) = 0 \quad \text{şi} \quad c(V, 0) = \delta(V) \qquad \text{(VII.15)}$$

unde δ este funcţia δ a lui Dirac.

Ecuaţiile (VII.12) şi (VII.13) pot fi rezolvate pentru condiţiile iniţiale formulate mai sus, obţinîndu-se pentru concentraţia probei în fază de vapori la ieşirea din coloană ($x = l$), următoarea expresie:

$$C(V) = c(V, l) = \frac{K}{\dot{V}} \left| \frac{V_b}{V - V_m - V_s} \right|^{1/2} I_1 \left\{ \frac{2K}{\dot{V}} [V_b (V - V_m - V_s)]^{1/2} \right\} \exp\left\{ \frac{-K}{\dot{V}} (V + V_b - V_m - V_s) \right\} + \exp\left\{ \frac{-V_b K}{\dot{V}} \right\} \delta(V - V_m - V_s) \qquad \text{(VII.16)}$$

în care $V_b = ml\beta$, $V_m = al$, $V_s = sl\beta_{ad}$, iar I_1 reprezintă funcţia Bessel de ordin întîi, modificată. $C(V)$ reprezintă concentraţia probei moleculare în faza de vapori la ieşirea din coloană, exprimată ca o funcţie de volumul, V, al gazului purtător care s-a scurs prin coloană, şi care defineşte astfel forma vîrfului cromatografic.

Forma vîrfului cromatografic a fost analizată pentru trei situaţii limită : 1) pentru instalarea rapidă a echilibrului în masa fazei staţionare, 2) pentru apropierea extrem de înceată de echilibru în faza staţionară şi 3) pentru cazul intermediar, iar rezultatele generale privind forma vîrfurilor cromatografice în funcţie de parametrul cinetic, K/V, sînt ilustrate în figura VII.9 [16, 17].

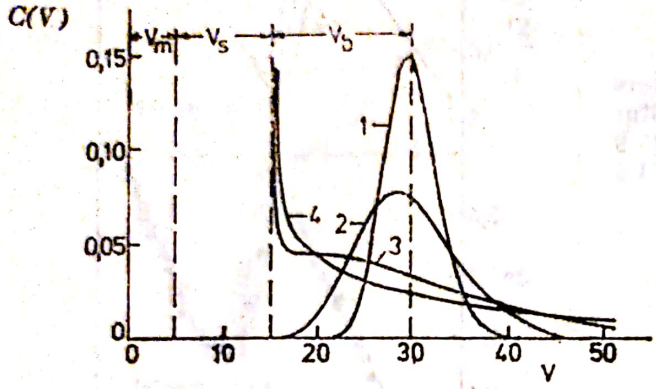


Fig. VII.9. — Efectul factorului cinetic asupra formei vîrfurilor cromatografice, considerînd V_m, V_s, şi V_b respectiv 5, 10 şi 15 unităţi volumetrice. Factorul cinetic $K/\dot{V}$ egal cu : (1) = 4 ; (2) = 1 ; (3) = 0,2 şi (4) = 0,1.

Instalarea rapidă a echilibrului de sorbţie. În cazul cînd parametrul cinetic (K/V) este suficient de mare, se pot folosi mai multe aproximaţii pentru simplificarea ecuaţiei (VII.16) [17, 18]). Termenul conţinînd funcţia Dirac δ poate fi neglijat, funcţia Bessel poate fi aproximată sub forma ei exponenţială, iar dacă lăţimea totală a vîrfului cromatografic $C(V)$ este mică faţă de timpul de reţinere, se obţine în final expresia :

$$C(V) \simeq \frac{K^{1/2}}{(4\pi \dot{V} V_b)^{1/2}} \exp\left\{\frac{-K(V_m + V_b + V_s - V)^2}{4\dot{V} V_b}\right\} \qquad \text{(VII.16a)}$$

care reprezintă o curbă gaussiană cu maximul vîrfului la $V^* = V_m + V_b + V_s$ (curba *1* din fig. VII 9). Dispersia vîrfului cromatografic depinde numai de interacţiunile în masă, deoarece echilibrul de suprafaţă a fost admis că se instalează instantaneu, iar alte mecanisme posibile de împrăştiere (ex. difuzia de-a lungul coloanei) nu sînt luate în considerare.

Volumul de reţinere corespunzător maximului (măsurat la temperatura T a coloanei) poate fi exprimat în termenii volumelor de reţinere specifice (pe gram de fază staţionară, la 0°C)

$$V_g = V_g^{ad} + V_g^b \qquad \text{(VII.17)}$$

în care :

$$V_g^b = (273{,}2/T)\beta$$

şi :

$$V_g^{ad} = \frac{s}{m}\left(\frac{273{,}2}{T}\beta_{ad}\right)$$

Aditivitatea volumelor de reţinere specifice superficiale şi în masă a fost folosită pentru explicarea efectelor de adsorbţie pe suprafeţe lichide [20]

și pentru interpretarea volumelor de reținere în apropierea tranzițiilor de topire ale polimerilor [21].

Echilibrul de sorbție încet. Dacă apropierea de echilibru în masă este atît de lentă, încît devine neglijabil parametrul cinetic, $K/V \to 0$, ecuația (VII.16) se reduce la:

$$C(V) = \delta(V - V_m - V_s) \qquad \text{(VII.16b)}$$

Prin urmare, $C(V)$ rămîne zero pentru toate valorile lui V, în afară de valoarea $V = V_m + V_s$, pentru care vaporii de probă moleculară părăsesc coloana sub forma unui flux infinit de îngust. În realitate nici injecția inițială nu este infinit de îngustă și nici difuzia de-a lungul coloanei în direcția curgerii nu poate fi neglijată, astfel încît se va observa o oarecare lărgire a vîrfului cu un maxim pentru

$$V^* = V_m + V_s \qquad \text{(VII.18)}$$

Pentru valori finite, dar mici ale parametrului cinetic $K/\dot{V}$, vîrful ascuțit de la $V = V_m + V_s$ prezintă o coadă lungă pentru valori $V > V_m + V_s$. Pentru acest caz, simplificarea relației (VII.16) conduce la expresia:

$$C(V) \simeq (K/\dot{V})^2 V_b \exp\left\{\frac{-\dot{K}}{\dot{V}}(V + V_b - V_m - V_s)\right\} + \exp\{-V_b K/\dot{V}\}\,\delta(V - V_m - V_s) \qquad \text{(VII.16c)}$$

forma corespunzătoare a vîrfului cromatografic fiind dată de curba 4 din figura VII.9. Coada lungă care poate să apară în aceste condiții de sorbție se explică prin faptul că în cazul unor acoperiri mai groase, neuniforme, adsorbția de suprafață poate fi însoțită și de o sorbție în masă, foarte în ea-tă adevărat și în proporție foarte mică, dar care totuși poate provoca o întîrziere, ilustrată tocmai prin coada vîrfului cromatografic.

Cazul intermediar. Așa cum s-a arătat, pentru valori suficient de mari ale parametrului cinetic $K/\dot{V}$, ecuația (VII.16) se reduce la o curbă gaussiană, cu maximul vîrfului cromatografic la $V^* = V_m + V_b + V_s$. Pe măsură ce K/V scade, teoria prezice o lărgire a vîrfului cromatografic și o deplasare a maximului spre valori ale volumelor de reținere mai mici: $V^* < V_m + V_b + V_s$, pînă ce în cea de-a doua extremă se obține un vîrf ascuțit la $V^* = V_m + V_s$, cu o coadă lungă pentru $V > V_m + V_s$.

Simplificările folosite de teorie, precum și lipsa unor date privind parametrul cinetic K/V, nu permit decît o verificare experimentală calitativă, prin urmărirea formei vîrfurilor cromatografice corespunzătoare diverselor puncte din diagrama de reținere, după cum se ilustrează în figura VII.10, care se referă la reținerea n-tetradecanului pe PS.

Ținîndu-se seama de influența factorului cinetic asupra formei vîrfului cromatografic se pot trage următoarele concluzii:

a) La temperaturi deasupra temperaturii de tranziție sticloasă T_g, efectele cinetice determină o deplasare liniară a maximului vîrfului cromatografic spre valori de reținere mai mici, astfel că este recomandată o extrapolare a volumelor de reținere specifice, la viteza de curgere zero.

b) La temperaturi T_g, adică în cazul măsurătorilor de reţinere pe suprafeţele polimere sticloase, în ciuda asimetriei vîrfurilor, fiind vorba de condiţii de sorbţie de echilibru, maxim le sînt relativ insensibile la modificările vitezei de curgere a gazului purtător.

c) În ceea ce priveşte determinarea temperaturii de tranziţie sticloasă, T_g, s-a dedus experimental că această temperatură poate fi caracterizată cel mai sigur prin prima deviere de la dependenţa liniară a adsorbţiei superficiale. Această deviaţie este cauzată de începutul penetrării în

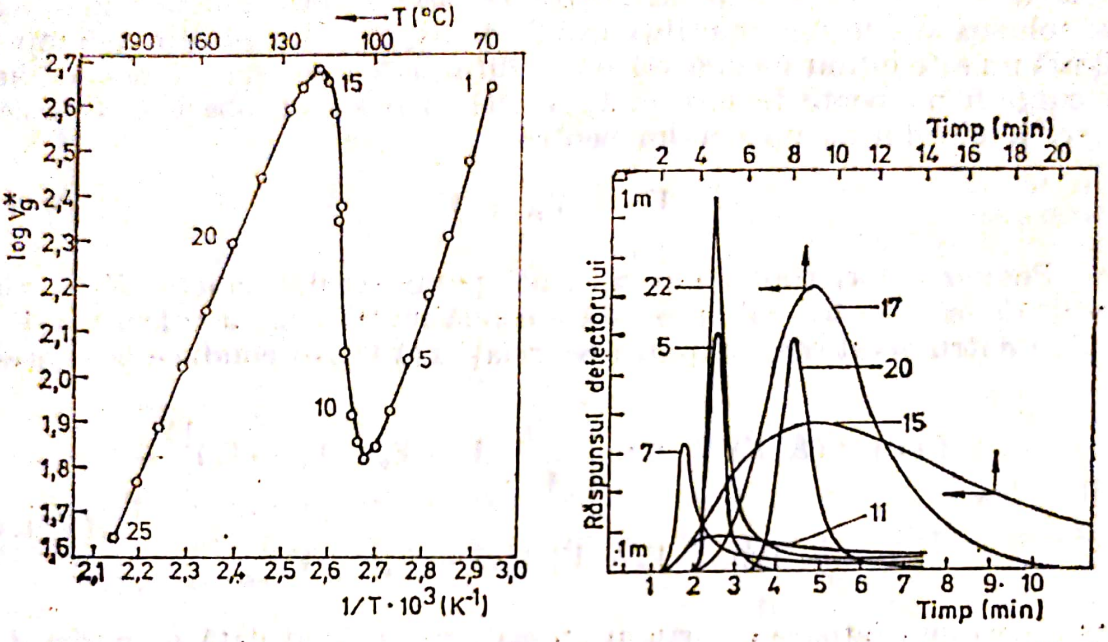


Fig. VII.10. — Diagrama de reţinere a n-tetradecanului pe PS şi forma cîtorva vîrfuri specifice. (V_g^* se referă la volumul de reţinere specific corespunzător maximului vîrfului cromatografic).

masă a probei moleculare datorită creării unor volume libere în urma mobilităţii segmentelor de polimer [4, 5, 14].

Începutul penetrării în masă este indicat printr-o lărgire a vîrfului şi o lărgire a cozii, dar poziţia maximului este mai puţin afectată. Prin urmare, evidenţierea temperaturii T_g va fi foarte puţin afectată de debitul de curgere a gazului purtător şi de ceilalţi parametri experimentali.

Pornind de la expresiile pentru volumele de reţinere corespunzătoare adsorbţiei superficiale (V_{ad}) şi sorbţiei în masă (V_b) scrise sub forma lor logaritmică :

$$\ln V_b = \ln w_{st} + \ln K_b^0 - (\Delta H_b/RT) \qquad \text{(VII.11a)}$$

Guillet şi colab. [22] prezintă un model computerizat care să simuleze comportarea cromatografică a fazelor staţionare polimere în domeniul T_g, bazat pe descrierea cantitativă a volumelor de reţinere de echilibru şi incluzînd efectele de neechilibru la temperaturile imediat deasupra temperaturii T_g.

Pentru a obţine o relaţie matematică convenabilă pentru volumul de reţinere în masă, V_b, din regiunea de neechilibru, s-a presupus că faza staţionară poate fi împărţită într-o fracţiune „activă" şi una „inactivă". În fracţiunea „activă", $X(T)$, interacţiunea polimer-probă moleculară

decurge în condiţii de echilibru, iar gradul de penetrare depinde de coeficientul de difuzie, D, al probei moleculare şi este legat de volumul liber fracţional, φ_f, în timp ce în fracţiunea „inactivă" nu se manifestă nici un fel de forţe de interacţiune.

Volumele de reţinere, V_N au fost calculate, folosind un program în limbaj Fortran IV, pentru întregul domeniu de temperatură cuprinzînd T_g, însumînd, de fiecare dată, contribuţia relativă a adsorbţiei superficiale şi a sorbţiei în masă:

$$V_N = X(T)\, w_{st} K_b^0 \exp(-\Delta H_b/RT) + A_{st} K_{ad}^0 \exp(-\Delta H_{ad}/RT) \qquad \text{(VII.19)}$$

Pornind de la această relaţie generală, s-a urmărit influenţa diferiţilor parametri asupra diagramelor de reţinere cromatografice. Astfel, analizîndu-se influenţa raportului suprafaţă/volum a fazei staţionare polimere, s-a găsit o bună concordanţă între diagramele de reţinere calculate şi datele experimentale (fig. VII. 4), iar explicaţia formei diagramelor de reţinere pentru fazele staţionare foarte subţiri constă în contribuţia crescătoare a adsorbţiei superficiale la reţinerea totală.

În cazul unei grosimi neuniforme a stratului de polimer care variază în limitele, $L \pm \Delta L$, s-a constatat o depărtare graduată de la sorbţia de echilibru în masă, evidenţiată printr-un maxim sub formă rotunjită.

În cazul polimerilor cristalini, s-a arătat că volumul de reţinere în masă este proporţional numai cu fracţia amorfă [13], astfel încît relaţia devine:

$$V_N = X(T)(1 - X_{cr})\, w_{st} K_b^0 \exp(-\Delta H_b/RT) + A_{st} K_{ad}^0 \exp(-\Delta H_{ad}/RT) \qquad \text{(VII.19a)}$$

în care X_{cr} reprezintă fracţiunea gravimetrică a fazei cristaline. Folosind această relaţie s-au calculat diagramele de reţinere pentru polimeri cu grade diferite de cristalinitate, redate în figura VII.11, constatîndu-se că

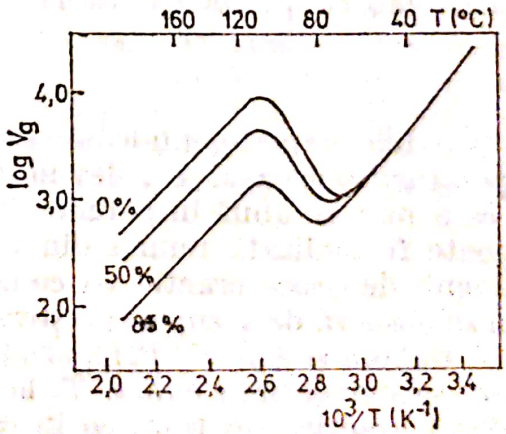


Fig. VII.11. — Diagramele de reţinere pentru polimerii cu diferite grade de cristalinitate.

creşterea conţinutului fazei cristaline conduce la o ştergere a abaterilor specifice tranziţiei sticloase.

În ceea ce priveşte influenţa debitului gazului purtător s-a observat, de asemenea, o concordanţă cu datele experimentale (fig. VII. 8). Efectele timpului se manifestă prin dependenţa volumelor de reţinere de debitul de curgere, $\dot{V}$, dată de expresia (VII.1):

$$t_R = V_R/\dot{V}$$

unde t_R este timpul de reţinere. Incluzînd factorul de proporţionalitate dintre timpul de interacţiune, t şi t_R într-o constantă generală C, timpul de reţinere, t_R, intervine în ecuaţia (VII.19a) care se transformă în :

$$V_N = X(T, t)(1 - X_{cr})\, w_b K_b^0 \exp(-\Delta H_b/RT) + A_{ad} K_{ad}^0 \exp(-\Delta H_{ad}/RT) \quad \text{(VII.19b)}$$

S-a urmărit, de asemenea şi influenţa coeficientului de difuzie, ţinîndu-se seama de dependenţa acestuia de temperatură, iar diagramele de reţinere obţinute (fig. VII.12) ilustrează că micşorarea coeficientului de

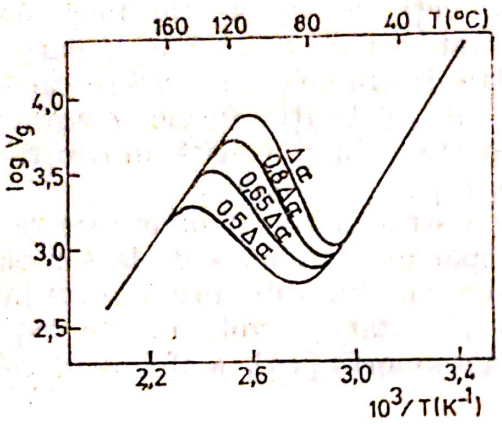


Fig. VII.12. — Efectul coeficientului de expansiune, $\Delta\alpha$, asupra formei diagramelor de reţinere calculate.

difuzie D reclamă temperaturi tot mai mari pentru atingerea condiţiilor de echilibru, lucru evidenţiat prin creşterea temperaturii corespunzătoare maximului din diagrame.

VII.3.5. Natura probelor moleculare şi reţinerea pe polimeri cristalini

Studiile experimentale au arătat că posibilitatea de evidenţiere a temperaturii sticloase, T_g, devine cu atît mai mică cu cît proba moleculară este mai solubilă în polimer [23]. Problema probelor moleculare însă nu poate fi analizată numai din punctul de vedere al corelaţiei solvent-nesolvent, deoarece practic s-a constatat că în cazul polimerilor semicristalini se observă de asemenea o ştergere a domeniului de tranziţie sticloasă. Astfel, Galassi şi Audisio [24], studiind polipropilene de tacticităţi diferite reuşesc să evidenţieze numai T_g la polipropilena izotactică şi T_g la polipropilena atactică, în timp ce în cazul polipropilenei sindiotactice se observă ambele tranziţii.

Pătrunderea probei moleculare în masa polimerului deasupra temperaturii T_g constituie un test sensibil pentru evidenţierea volumului liber de exces creat datorită mobilităţii segmentelor de catenă, însă prezenţa unei cristalinităţi a polimerului afectează hotărîtor sensibilitatea acestei metode, datorită faptului că domeniile cristaline rămîn nepenetrabile pentru probele moleculare pînă la temperatura de topire, T_t.

Prin urmare, în cazul polimerilor semicristalini la temperaturi sub T_t, numai o anumită fracţiune din faza staţionară polimeră rămîne acce-

sibilă pentru sorbţia în masă. Din această cauză pentru polimerii semicristalini trebuie reformulată ecuaţia generală de sorbţie (VII.7) după cum s-a amintit:

$$V_N = (1 - X_{cr})\, K_b w_{st} + K_{ad} A_{st} \qquad \text{(VII.20)}$$

în care X_{cr} reprezintă fracţiunea gravimetrică cristalină a polimerului. Prin aceasta se explică de ce în cazul polimerilor semicristalini, mai ales în cazul unor acoperiri prea subţiri de polimeri, uneori nici nu mai poate fi sesizată tranziţia T.

Cel mai amplu studiu experimental privind valorile T_g ale poliolefinelor, aparţine lui Braun şi Guillet [13], care au găsit o concordanţă excelentă între temperatura primei deviaţii de la liniaritate, T_1, şi temperatura de tranziţie sticloasă a fazei staţionare polimere, indiferent de condiţiile experimentale şi grosimea stratului de polimer utilizat.

Tranziţiile sticloase ale polietilenei sînt amplu comentate în studiile lui Boyer [25], care arată că prin metoda probelor moleculare nu se poate dovedi sau infirma existenţa unei duble tranziţii sticloase în polimerii semicristalini ($T_g(I)$ şi $T(S)$). Se subliniază că principala tranziţie sticloasă, observată de Guillet în domeniul temperaturilor cuprinse între −20 şi −30°C, corespunde tranziţiei $T_c(S)$, conform clasificării lui Boyer.

Dintre lucrările experimentale consacrate polimerilor semicristalini mai trebuie amintite studiile şcolii franceze pe polietilentereftalat. Acest polimer a fost analizat atît sub formă de granule [26], cît şi sub formă de fibre [27]. De asemenea, au fost studiate fibrele nylon 66 [28], poliesterice [29], cît şi tranziţiile multiple ale poliuretanilor [30, 31]. De menţionat că astfel de tranziţii multiple în cazul polimerilor semicristalini au fost postulate de Boyer [32].

Astfel, s-au găsit în cazul PET-ului în funcţie de temperatura tratamentului termic, valori cuprinse între 80—100° pentru T, între 105—110° şi 120—135° pentru tranziţiile T_{c1}, iar pentru tranziţia de topire a cristalelor metastabile, valori cuprinse între 190—220°C. Pe de altă parte, Hsiung şi Cates [26] folosind aceleaşi polimeri, au urmărit efectul cristalinităţii asupra valorilor T_g, cît şi influenţa diverselor probe moleculare folosite.

În studii mai noi s-a pus în evidenţă o influenţă a maselor molare asupra tranziţiilor T_g şi a temperaturii de topire, atît la PET, cît şi la poli-ε-caprolactamă, scoţîndu-se în evidenţă o dependenţă a raportului T_g/T_t de masa molară, după cum se observă din valorile date în tabelul VII.3 [33].

TABELUL VII.3

Influenţa masei molare asupra valorilor T_g şi T_t ale PεC

Fracţiuni de PεC	$\overline{M}_n$	T_g(K)	T_t(K)	T_g/T_t
1	16 000	313—317	483—487	0,64
2	25 000	315—319	477—481	0,66
3	29 000	321—325	467—471	0,68
4	30 600	325—329	465—469	0,70
5	33 600	327—331	459—463	0,71
Polimerul nefracţionat	31 000	327—331	465—469	0,70

sibilă pentru sorbţia în masă. Din această cauză pentru polimerii semicristalini trebuie reformulată ecuaţia generală de sorbţie (VII.7) după cum s-a amintit:

$$V_N = (1 - X_{cr}) K_s w_{st} + K_{ad} A_{ts} \qquad \text{(VII.20)}$$

în care X_{cr} reprezintă fracţiunea gravimetrică cristalină a polimerului. Prin aceasta se explică de ce în cazul polimerilor semicristalini, mai ales în cazul unor acoperiri prea subţiri de polimeri, uneori nici nu mai poate fi sesizată tranziţia T.

Cel mai amplu studiu experimental privind valorile T_g ale poliolefinelor, aparţine lui Braun şi Guillet [13], care au găsit o concordanţă excelentă între temperatura primei deviaţii de la liniaritate, T_1, şi temperatura de tranziţie sticloasă a fazei staţionare polimere, indiferent de condiţiile experimentale şi grosimea stratului de polimer utilizat.

Tranziţiile sticloase ale polietilenei sînt amplu comentate în studiile lui Boyer [25], care arată că prin metoda probelor moleculare nu se poate dovedi sau infirma existenţa unei duble tranziţii sticloase în polimerii semicristalini ($T_g(I)$ şi $T(S)$). Se subliniază că principala tranziţie sticloasă, observată de Guillet în domeniul temperaturilor cuprinse între −20 şi −30°C, corespunde tranziţiei $T_g(S)$, conform clasificării lui Boyer.

Dintre lucrările experimentale consacrate polimerilor semicristalini mai trebuie amintite studiile şcolii franceze pe polietilentereftalat. Acest polimer a fost analizat atît sub formă de granule [26], cît şi sub formă de fibre [27]. De asemenea, au fost studiate fibrele nylon 66 [28], poliesterice [29], cît şi tranziţiile multiple ale poliuretanilor [30, 31]. De menţionat că astfel de tranziţii multiple în cazul polimerilor semicristalini au fost postulate de Boyer [32].

Astfel, s-au găsit în cazul PET-ului în funcţie de temperatura tratamentului termic, valori cuprinse între 80—100° pentru T, între 105—110° şi 120—135° pentru tranziţiile T_{g1}, iar pentru tranziţia de topire a cristalelor metastabile, valori cuprinse între 190—220°C. Pe de altă parte, Hsiung şi Cates [26] folosind aceleaşi polimeri, au urmărit efectul cristalinităţii asupra valorilor T_g, cît şi influenţa diverselor probe moleculare folosite.

În studii mai noi s-a pus în evidenţă o influenţă a maselor molare asupra tranziţiilor T_g şi a temperaturii de topire, atît la PET, cît şi la poli-ε-caprolactamă, scoţîndu-se în evidenţă o dependenţă a raportului T_g/T_t de masa molară, după cum se observă din valorile date în tabelul VII.3 [33].

TABELUL VII.3

Influenţa masei molare asupra valorilor T_g şi T_t ale PεC

Fracţiuni de PεC	$\overline{M}_n$	T_g(K)	T_t(K)	T_g/T_t
1	16 000	313—317	483—487	0,64
2	25 000	315—319	477—481	0,66
3	29 000	321—325	467—471	0,68
4	30 600	325—329	465—469	0,70
5	33 600	327—331	459—463	0,71
Polimerul nefracţionat	31 000	327—331	465—469	0,70

TABELUL VII.4

Temperaturile de tranziţie sticloasă pentru PAN, PVAc, PαMS şi copolimerii binari şi ternari ai acrilonitrilului cu acetat de vinil şi α-metilstiren

Polimerul	Tranziţie sticloasă (°C)	
	T_g (CHR)	T_g (IR)
PAN	86–90 107–110 137–143	84–88*** 100–110*** 140–145*** 84–88*
PVAc	40	
PαMS	113	
Copolimeri binari cu acetat de vinil** :		
5 % VAc	64 74–78 92–95 118–124	63–69 (3 % VAc) 81–83
10 % VAc	53–59 77–80 97–101	54–57 (9 % VAc) 81–83 96–98
15 % VAc	40–42 63–66 72–76	41–43 74–83 88–93
Copolimeri binari cu α-metilstiren		
2,2 % αMS	80 113 140	79–82 (2,4 % αMS) 95–97
4 %αMS	64 86 110 120	71–73 (5 % αMS) 85–88 92–95
Copolimeri ternari 4,4 % VAc + + 3,1 % αMS	64 76 90 126	
3,1 % VAc + 4,6 % αMS	54 64 82 126	

* În lucrarea [37] s-au măsurat valorile T_g numai sub temperatura de 100°C.
** Compoziţia este exprimată în procente gravimetrice.
*** Valori măsurate de Ogura şi colab [36].

Scanned with OKEN Scanner

VII.3.6. Tranziţiile sticloase ale copolimerilor şi ale amestecurilor de polimeri

Studiile experimentale privind tranziţiile sticloase ale poliacrilonitrilului şi ale copolimerilor săi binari şi ternari cu acetat de vinil [34] şi α-metilstiren [35] au scos în evidenţă o dependenţă pronunţată a valorilor T_g de compoziţia copolimerilor, după cum se observă din datele cuprinse în tabelul VII.4. Pentru comparaţie, în acest tabel sînt cuprinse şi valorile măsurate prin metoda spectroscopiei IR [36, 37]. În ceea ce

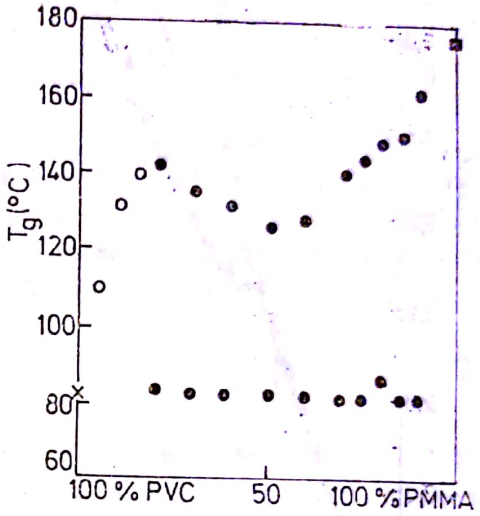


Fig. VII.13. — Dependenţa valorilor T_g de compoziţia amestecurilor PVC-PMMA: x — PVC; ■ — PMMA; ● — PMMA şi PVC în amestecuri; o — amestecurile cu o singură temperatură T_g.

priveşte amestecurile de polimeri, se afirmă în general, că amestecurile compatibile evidenţiază fie o singură temperatură T_t, fie o tranziţie suplimentară faţă de tranziţiile componenţilor, în timp ce amestecurile incompatibile prezintă toate tranziţiile sticloase caracteristice componenţilor. Studiile au fost extinse pe domenii largi de compoziţii ale amestecurilor binare de (PVC-PMMA) [38] (fig. VII.13), (PVC-PS) [39] şi (PVC-PAN) [39].

Existenţa unei singure valori T_g în amestecurile PVC-PMMA cu mai puţin de 20% PMMA, pledează pentru o posibilă compatibilitate a acestor amestecuri, concluzie confirmată şi de alte studii privind comportarea acestor amestecuri [40, 41]. În acelaşi timp, variaţia pronunţată a valorilor T_g în cazul amestecurilor cu mai mult de 20% PMMA sugerează interacţiuni puternice între componenţii de amestecare.

VII.4. Studiul topirii şi al cristalinităţii polimerilor

Guillet şi colab. [6, 42, 43] au extins metoda probelor moleculare nu numai pentru măsurarea temperaturii (T_t), dar şi pentru determinarea cristalinităţii polimerilor, iar în figura VII.14, care se referă la PE, se observă o liniaritate remarcabilă a valorilor de reţinere deasupra temperaturii de topire şi o tranziţie pronunţată la punctul de topire, corespunzător dispariţiei complete a cristalinităţii. Identitatea acestei temperaturi a fost confirmată prin măsurători DSC, iar liniaritatea diagramei a fost confirmată prin analiza de regresie după cele mai mici pătrate.

În baza unor considerații teoretice, s-a stabilit că panta dreptei log V_g funcție de $(1/T)$ este dată de expresia :

$$\frac{\Delta H_v - (b_1 \Delta H_1 + b_2 \Delta H_2) - \Delta H_m}{2{,}3\ R} \qquad \text{(VII.21)}$$

în care ΔH_v este entalpia de evaporare a probei moleculare, ΔH_m entalpia de amestecare a probei moleculare cu polimerul, ΔH_1 entalpia de adsorbție

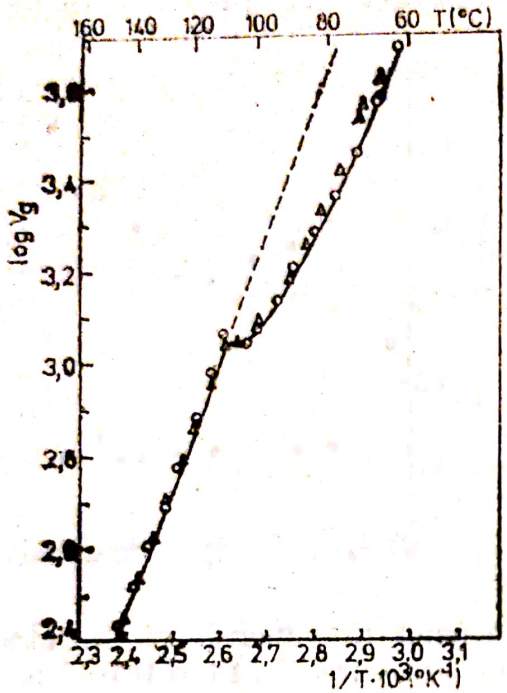


Fig. VII.14. — Diagrama de reținere generalizată pentru topirea PE, folosind n-dodecan ca probă moleculară : o — prima curbă de topire; Δ — a doua după 24 ore.

la interfața polimer-suport, iar ΔH_2 entalpia de adsorbție la interfața polimer-gaz, b_1 și b_2 fiind două constante legate de contribuția a adsorbției la volumul de reținere total [44]. Aceste constante sînt dependente de raportul suprafață/volum al polimerului la cele două interfețe. La concentrațiile mici ale probelor moleculare, cum sînt cele folosite în cromatografia pe polimeri (~ 10 nl), se poate admite că aceste mărimi sînt egale cu valorile corespunzătoare parțial molare.

Liniaritatea diagramei de reținere deasupra temperaturii T_t sugerează dependențe similare ale funcțiilor entalpice. Extrapolarea porțiunii liniare a dreptei de reținere spre temperaturi sub T_t va corespunde curbei de reținere teoretice pentru polimerul amorf 100 %, iar deviația de la liniaritate observată experimental se datorește cantității de polimer cristalin nepenetrabil pentru proba moleculară. În consecință, la orice temperatură sub T_t, cantitatea de polimer amorf poate fi evaluată comparînd valorile experimentale (V_g) cu valorile (V'_g) deduse din diagrama de reținere extrapolată pentru aceeași temperatură, adică

$$\text{cristalinitatea } \% = 100 \left(1 - \frac{V_g}{V'_g}\right) \qquad \text{(VII.22)}$$

Datele experimentale confirmă ipoteza privind nepermeabilitatea regiunilor cristaline ale polimerilor față de probele moleculare, obținîndu-se

diagrame de reţinere foarte asemănătoare, chiar dacă se întrebuinţează suporturi inerte şi probe moleculare diferite.

Metoda probelor moleculare a fost utilizată şi pentru studii cinetice de cristalizare [42, 45], calculîndu-se cristalinitatea procentuală din expresia :

$$\text{cristalinitatea } \% = 100 \left(1 - \frac{t_m}{t_a}\right) \qquad \text{(VII. 22a)}$$

în care t_a corespunde timpului de reţinere pentru polimerul complet amorf, iar t_m timpului de reţinere măsurat experimental. Concordanţa valorilor măsurate prin metoda cromatografică cu valorile calorimetrice este satisfăcătoare, după cum se observă din figura VII 15.

Măsurătorile de cinetică de cristalizare se efectuează în modul următor. Coloana cromatografică este încălzită la o temperatură mai ridicată de T_t, apoi răcită la o temperatură dată constantă sub T_t, măsurîndu-se în continuare la anumite intervale timpul de reţinere, observîndu-se o scădere a acestuia, ceea ce reflectă micşorarea conţinutului amorf al polimerului pe măsură ce cristalizarea înaintează. Gradul de cristalinitate maxim al polimerului poate fi evaluat din expresia :

$$(\text{cristalinitatea } \%)_{max} = 100 \left(1 - \frac{t_e}{t_a}\right) \qquad \text{(VII. 23)}$$

în care t_e este timpul de reţinere pentru proba de polimer după atingerea echilibrului amorfo-cristalin (practic timpul de reţinere rămîne constant), iar t_a, după cum s-a mai arătat, reprezintă timpul de reţinere a polimerului

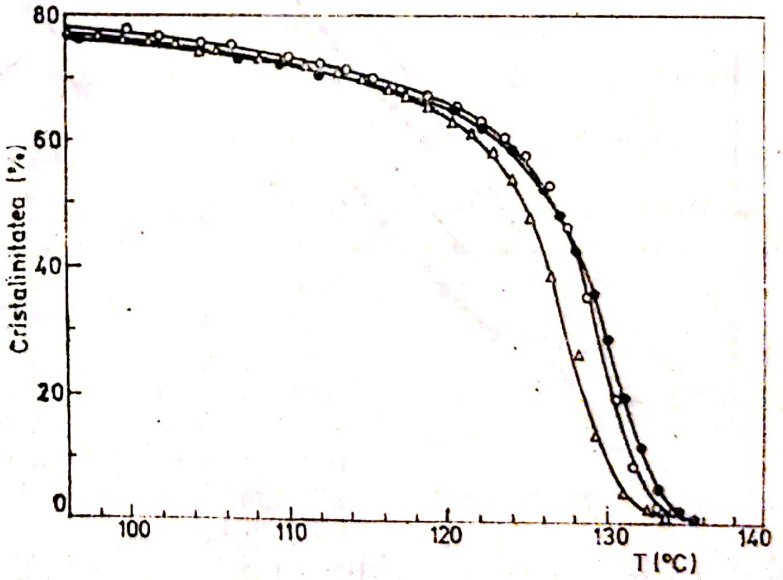


Fig. VII.15. — Curbele de topire PE, măsurate cromatografic (Δ, o) şi calorimetric (●).

complet amorf. Gradul de cristalinitate al probei polimere respective se poate atunci evalua din relaţia :

$$X_c = \frac{(\text{cristalinitatea } \%)}{(\text{cristalinitatea } \%)_{max}} = \frac{t_a - t_m}{t_a - t} \qquad \text{(VII. 24)}$$

Concordanţa rezultatelor obţinute cu datele dilatometrice [46] confirmă utilitatea metodei probelor moleculare pentru studii cinetice de cristalizare a polimerilor.

VII.4.1. Copolimeri și polimeri polari

Metoda probelor moleculare a fost extinsă atît pentru studiul copolimerilor olefinici, cît și pentru probe de polimeri în pulberi pentru care evaluarea gradului de cristalinitate pe altă cale este dificilă [47], iar în figura VII.16 se reprezintă spre exemplificare curbele de reținere pentru copolimeri ai etilenei cu propilenă, comparativ cu diagramele corespunzătoare ale homopolimerilor [48]. Se observă o ștergere a domeniilor de topire cu creșterea conținutului în propilenă a copolimerului, care este direct legată de scăderea cristalinității acestora. De remarcat că în domeniul tranziției de topire există și un salt puternic al rezistenței la curgere, măsurată prin presiunea de intrare în coloana cromatografică (fig. VII.17), care probabil se explică prin micșorarea apreciabilă a volumului liber la topirea polimerilor.

În cazul copolimerilor s-a constatat că, în general, prezența comonomerului nu afectează decît foarte puțin diagramele de reținere, cît și valorile respective ale căldurii de dizolvare, astfel că gradul de cristalinitate poate fi evaluat, de asemenea, cu ajutorul relațiilor propuse, obținîndu-se valori concordante cu cele estimate prin alte metode. Rezultatele studiilor efectuate pe copolimerii de etilenă-vinil acetat și etilenă-oxid de carbon,

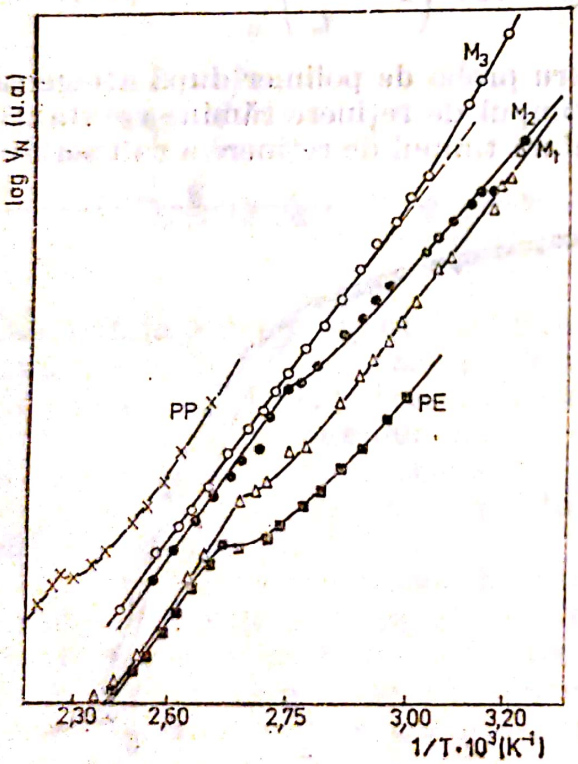


Fig. VII.16. — Diagrame de reținere pentru topirea copolimerilor de etilenă-propilenă. Proba moleculară n-dodecan, respectiv în cazul PP n-hexadecan.

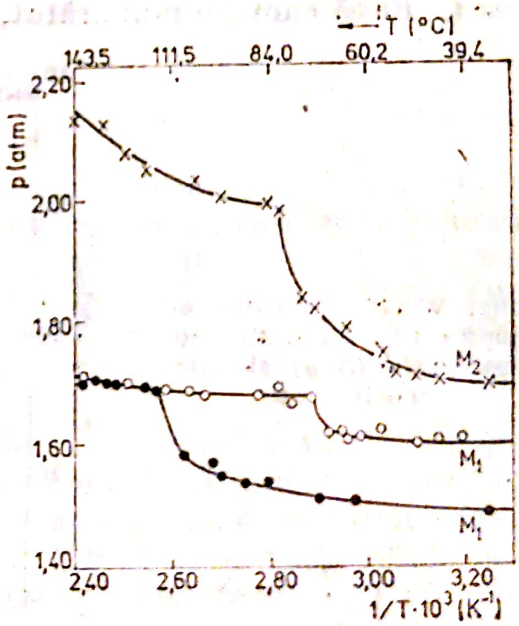


Fig. VII.17. — Evidențierea domeniului de topire a copolimerilor E-P prin saltul de presiune în coloana cromatografică.

sînt reprezentate în figura VII.18, valorile timpilor de reținere fiind extrapolate la viteza de curgere zero, pentru a elimina influența debitului gazului purtător.

Studiul probelor de polimer sub formă de pulberi amestecate mecanic cu suportul inert a arătat că cristalinitatea acestora poate fi determinată dacă se aduc corecțiile necesare pentru efectele debitului asupra volu-

melor de reţinere. În general, se recomandă folosirea de debite cît mai mici pentru a evita procedeele complicate de extrapolare. Unele valori ale cristalinităţii şi căldurilor de dizolvare evaluate pentru probele de polimer sub formă de pulberi, sînt grupate în tabelul VII.5.

Courval şi Grav [21] au extins studiile de cromatografie şi pentru determinarea cristalinităţii polimerilor polari. Dacă în cazul polimerilor nepolari, olefinici, cristalini, la temperaturi peste T_c, adsorbţia de suprafaţă este neglijabilă, iar variaţia volumului de reţinere cu $(1/T)$ se datorează numai

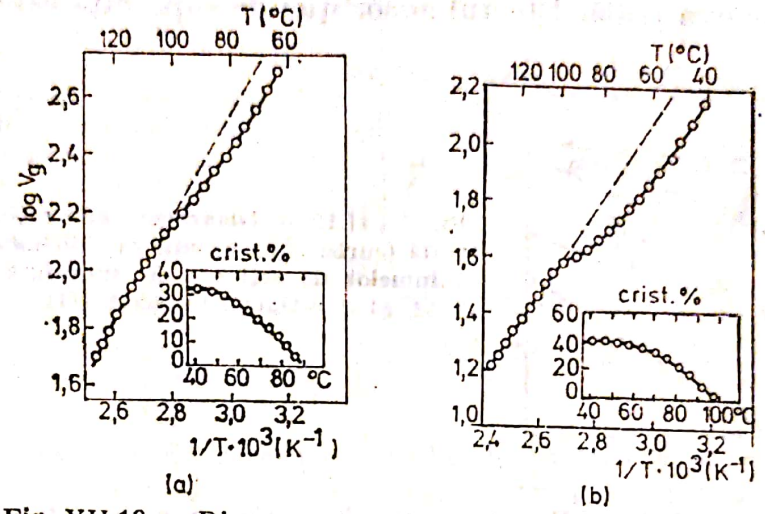


Fig. VII.18. — Diagrama de reţinere şi curbe de topire pentru copolimerii: *a* — etilenă-acetat de vinil; *b* — etilenă-oxid de carbon.

TABELUL VII.5

Cristalinitatea şi căldura de dizolvare ΔH_s pentru polimeri sub formă de pulberi

Polimerul	Densitatea (g/cm³)	Cristalinitatea		ΔH_s (KJ/mol		
		alte metode	cromatografic	n-octan	n-decan	n-dodecan
Ceară de PE	0,955		71,0	34,2		
PE de joasă densitate	0,915	47,6	47,0	34,6		
PE de densitate ridicată	0,962	77,0	76,0		40,9	
PP—1	0,902	62,7	60,2			47,4
PP—2	0,903	63,8	62,0			47,3
PP—3	0,903	63,8	63,0			47,6

variaţiei volumului de reţinere în masă, funcţie de gradul de cristalinitate diferit al probelor semicristaline, în cazul sistemelor polare, adsorbţia pe suprafaţa fazelor staţionare contribuie semnificativ la mărimile de reţinere în coloană [14,20]. Prin urmare, şi în cazul polimerilor polari este de aşteptat o influenţă semnificativă a adsorbţiei de suprafaţă asupra mecanismului de reţinere.

Spre deosebire de polimerii cristalini olefinici, a căror cristalinitate se poate deduce în baza expresiei (VII.22) din relaţia $V_g = (1 - X_{cr})\ V_g'$, unde V_g' este volumul de reţinere pentru polimerul amorf 100%, obţinut prin extrapolarea dinspre regiunea de temperatură mai mare decît

T_t, în cazul polimerilor cristalini polari, cînd nu se mai poate ignora adsorbţia de suprafaţă, volumul de reţinere este dat de relaţia :

$$V_g = (1-X_{cr})\, V_g^b + V_g^{ad} \qquad \text{(VII. 25)}$$

Efectul adsorbţiei de suprafaţă asupra tranziţiei de topire şi a valorilor de cristalinitate determinate prin această metodă, rezultă din figura VII.19. Este evident că în cazul cînd se ignorează contribuţia adsorbţiei de suprafaţă, se măsoară numai o cristalinitate aparentă care este mult mai mică decît valoarea reală. Efectul adsorbţiei de suprafaţă este cu atît mai

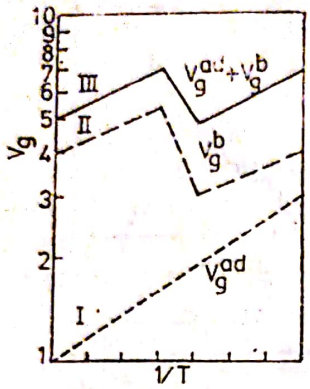


Fig. VII.19. — Diagrama de reţinere reală (curba III), bazată pe aditivitatea volumelor de reţinere de suprafaţă (I) şi a reţinerii în masă (II).

mare, cu cît stratul de polimer este mai subţire, iar în cazul folosirii unor probe moleculare polare, acest efect va fi amplificat datorită formării legăturilor de hidrogen sau a interacţiunilor dipol-dipol.

În vederea măsurării cristalinităţii reale a probelor polimere, trebuie separată contribuţia adsorbţiei de suprafaţă de cea a sorbţiei în masă, atît deasupra cît şi sub temperatura T_t. În acest scop, în relaţia (VII.25) termenul corespunzător adsorbţiei este reformulat după cum urmează :

$$V_g = (1-X_{cr})\, V_g^b + V_g^{ad} A(w_s/w_{st}) \qquad \text{(VII. 26)}$$

unde V_g^{ad} este volumul de reţinere măsurat la 0°, raportat la un cm² de suprafaţă de fază staţionară, A aria fazei staţionare pe gram de suport inert, w_s greutatea suportului inert din coloană, iar w_{st} conţinutul de fază staţionară depusă pe suportul inert. Reţinerea în masă $(1-X_{cr})V_g^b$ se poate afla prin extrapolarea mărimii V_g pentru w_s/w_{st} tinzînd către zero, ceea ce corespunde la o cantitate infinită de polimer depus. Efectul încărcării coloanei cromatografice la temperaturi diferite asupra volumelor specifice V_g în cazul reţinerii unei probe moleculare polare este ilustrat în figura VII.20.

În încheiere în figura VII.21 se prezintă o diagramă de reţinere generalizată pentru un polimer semicristalin, [6,47] care se poate construi reunind diagramele separate pentru domeniile de tranziţie sticloasă şi de topire. În regiunea AB, polimerul se găseşte sub formă sticloasă unde este exclusă pătrunderea probelor moleculare în masa de polimer. Reţinerea se datorează numai fenomenelor de condensare şi adsorbţie pe suprafaţa polimeră. Curba de reţinere se aproximează cu o dreaptă a cărei pantă este dată de $(\Delta H_v - \Delta H_{ad})/2{,}3\ R$, unde ΔH_v reprezintă căldura latentă de vaporizare a probelor moleculare, iar ΔH_{ad} căldura de adsorbţie. Prima deviaţie de la liniaritate, reprezentată prin punctul B, este legată de temperatura de tranziţie sticloasă, T_g. Porţiunea BC corespunde sorbţiei de

neechilibru a probelor moleculare în faza staţionară, iar din această porţiune se pot obţine, în principiu, informaţii privind coeficientul de difuzie, D, al probelor moleculare în faza polimeră [49, 50].

Porţiunea liniară CD corespunde sorbţiei de echilibru a probelor moleculare în faza amorfă a polimerului. Pentru filme subţiri de polimer, se admite că panta dreptei este dată de expresia : $(\Delta H_r - \Delta H_m)/2{,}3\ R$, în care ΔH_m este entalpia de amestecare. Pentru această regiune se poate aplica

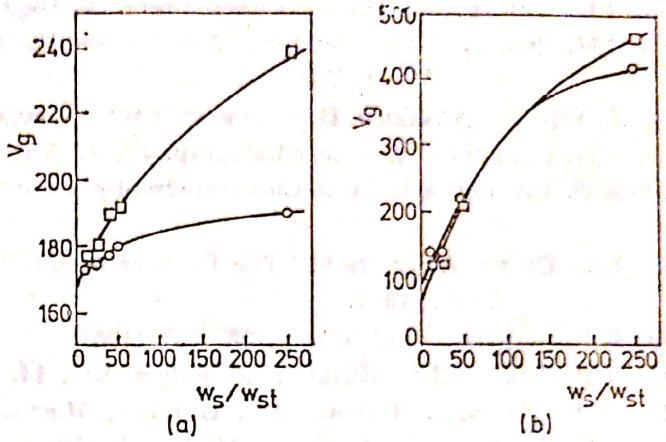


Fig. VII.20. — Dependenţa volumelor de reţinere specifice (ml/g) de încărcarea coloanei cromatografice (w_s/w_{st}) pentru (∘) apă şi (□) alcool n-propilic la a — 70 şi, respectiv, b — 45°C.

teoria cromatografiei de partiţie gaz-lichid, putîndu-se evalua diferite mărimi termodinamice ca : coeficientul de activitate al probei moleculare la diluţie infinită în faza staţionară polimeră, potenţialul chimic de exces, entalpia de amestecare parţial molară ($\Delta \bar{H}_m$) şi entropia de exces parţial molară [4]. De asemenea, se poate evalua, pornind fie de la coeficientul de

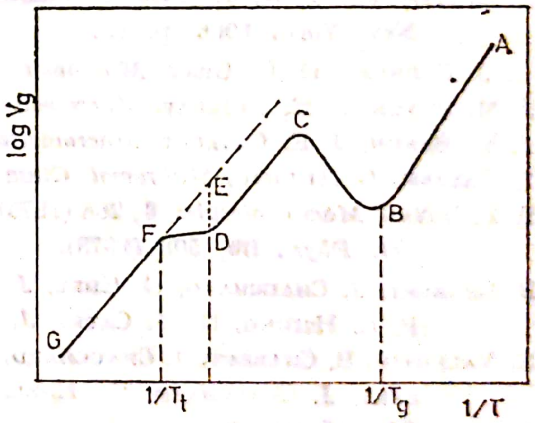


Fig. VII.21 — Diagrama de reţinere generalizată pentru un polimer semicristalin.

activitate la diluţie infinită [51—57], fie de la coeficientul de activitate la concentraţie finită [58—60], parametrul de interacţiune Flory-Huggins, χ, în ultimul caz aplicîndu-se relaţiile teoretice ale lui Conder şi Purnell [61].

Revenind la diagrama generalizată, porţiunea DE corespunde topirii polimerului, putîndu-se evalua atît temperatura T_t, cît şi gradul de cristalinitate. Regiunea FG corespunde adsorbţiei de echilibru în polimerul lichid, iar consideraţii similare ca în cazul regiunii CD, permit calcularea funcţiilor termodinamice corespunzătoare.

Menţionăm că în timpul redactării manuscrisului a apărut o excelentă lucrare de sinteză a lui Derek G. Gray în *Progress in Polymer Sci.*, 5 (1977).

BIBLIOGRAFIE

1. V.R. Alishoev, V. G. Berezkin, *Russ. Chem. Rev.*, **36**, 545 (1967).
2. V.R. Alishoev, V. G. Berezkin, Yu. V. Mel'nikova, *Zhur. Fiz. Khim.*, **39**, 200 (1965).
3. A.G. Altenau, R. E. Kramer, D. J. McAdoo, C. Merrit, *J. Gas Chromatog.*, **3**, 96 (1966).
4. O. Smidsrød, J.E. Guillet, *Macromolecules*, **2**, 272 (1969).
5. A. Lavoie, J.E. Guillet, *Macromolecules*, **2**, 443 (1969).
6. J.E. Guillet, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **4**, 1669 (1970).
7. J.M. Braun, J.E. Guillet, *Macromolecules*, **8**, 882 (1975); *Adv. Polym. Sci.*, **21**, 108–151 (1977).
8. A.J. B. Cruickshank, D.H. Everett, M.T. Westaway, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 235 (1965).
9. J.H. Purnell, "Gas Chromatography", J. Wiley Sons, Inc. New York, 1962.
10. A.B. Littlewood, "Gas Chromatography", 2-nd ed. Acad. Press, Inc., New York, 1970, p. 50.
11. L.S. Ettre, A. Zlatkis, "The Practice of Gas Cromatography", Interscience Publ.. New York, 1967.
12. R.L. Martin, *Anal. Chem.*, **33**, 347 (1961).
13. J.M. Braun, J.E. Guillet, *J. Polym. Sci.*, **14**, 1073 (1976).
14. J.M. Braun, A. Lavoie, J.E. Guillet, *Macromolecules*, **8**, 311 (1975).
15. J.M. Braun, J.E. Guillet, *Macromolecules*, **8**, 557 (1975).
16. D.G. Gray, J.E. Guillet, *Macromolecules*, **7**, 244 (1974).
17. G.J. Courval, D. G. Gray, *Macromolecules*, **8**, 916 (1975).
18. A.B. Littlewood, "Gas Chromatography", Second Ed., Acad. Press, Inc. New York, 1970, cap. 2 şi 6.
19. A.W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", 2-nd ed., Wiley Interscience, New York, 1967, p. 78.
20. D. E. Martire, "Progress in Gas Chromatography", J. H. Purnell, Ed. Wiley Interscience, New York, 1968, p. 93.
21. G. J. Courval, D. G. Gray, *Macromolecules*, **8**, 326 (1975).
22. J. M. Braun, J. E. Guillet, *Macromolecules*, **9**, 617 (1976).
23. J. M. Braun, J. E. Guillet, *Macromolecules*, **9**, 340 (1976).
24. S. Galassi, G. Audisio, *Makromol. Chem.*, **175**, 2975 (1974).
25. R. F. Boyer, *Macromolecules*, **6**, 288 (1973); *Plastics Polym.*, **41**, 15 (1973); *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B8**, 503 (1973).
26. B. Chabert, J. Chauchard, G. Edel, J. P. Soulier, *Europ. Polym. J.*, **9**, 993 (1973); P. L. Hsiung, D. M. Cates, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 3051 (1975).
27. N. Valentin, B. Chabert, J. Chauchard, G. Edel, *Buletin I.T.F.*, **3**, 5 (1973); B. Chabert, J. Chauchard, G.. Edel, J. P. Soulier, N. Valentin, *J. Chim. Phys.*, **72**, 215 (1975).
28. B. Chabert, S. Rotival, N. Valentin, *Bull. I.T.F.*, **6**, 191 (1977).
29. A. Seves, P. Campole, L. Vicini, M. Canetti, *Tincloviz*, **74**, 149 (1977).
30. A. E. Nesterov, Yu. S. Lapatov, T. D. Ignatova, *Ukr. Khim. Zh.*, **41**, 939 (1975).
31. A. E. Nesterov, Yu. S. Lipatov, T. D. Ignatova, *Visokomol. Soedn.*, **B-20**, 93 (1978).
32. R. F. Boyer, *J. Polym. Sci.*, **C14**, 3 (1966).
33. I. A. Schneider, E. M. Călugăru, *Europ. Polym. J.*, **13**, 833 (1977); **14**, 939 (1978).
34. — *Europ. Polym. J.*, **10**, 731 (1974).
35. — *Europ. Polym. J.*, **11**, 857 (1975).
36. K. Ogura, S. Kawamura, H. Sobue, *Macromolecules*, **4**, 79 (1971).
37. C. Vasile şi colab., *Europ. Polym. J.*, **11**, 483 (1975).
38. I. A. Schneider, E. M. Călugăru, *Europ. Polym. J.*, **11**, 861 (1975).
39. — *Europ. Polym. J.*, **12**, 879 (1976).

Scanned with OKEN Scanner

40. I. N. Razinskaya, L. I. Vidyakina, T. J. Radbil, B. P. Shtarkman, *Vlsokomol. Soedn.*, **14**, 968 (1972).
41. Cr. Simionescu, M. V. Şabliovschi, în curs de publicare.
42. A. N. Stein, D. G. Gray, J. E. Guillet, *Brit. Polym. J.*, **3**, 175 (1971).
43. J. E. Guillet, A. N. Stein, *Macromolecules*, **3**, 102 (1970).
44. J. R. Conder, D. C. Locke, J. H. Purnell, *J. Phys. Chem.*, **73**, 700 (1969).
45. D. G. Gray, J. E. Guillet, *Macromolecules*, **4**, 129 (1971).
46. R. Buchdahl, R. L. Miller, S. Newman, *J. Polym. Sci.*, **36**, 215 (1959).
47. J. M. Braun, J. E. Guillet, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 1119 (1975).
48. I. A. Schneider, (în curs de publicare).
49. D. G. Gray, J. E. Guillet, *Macromolecules*, **6**, 223 (1973).
50. J. M. Braun, S. Poos, J. E. Guillet, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, **14**, 257 (1976); **15**, 463 (1977).
51. D. Patterson, Y. B. Tewari, H. P. Schreiber, J. E. Guillet, *Macromolecules*, **4**, 356 (1971).
52. R. D. Newman, J. M. Prausnitz, *J. Phys. Chem.*, **76**, 1492 (1972).
53. W. R. Summers, Y. B. Tewari, H. P. Schreiber, *Macromolecules*, **5**, 12 (1972).
54. Y. B. Tewari, H. P. Schreiber, *Macromolecules*, **5**, 329 (1972).
55. H. P. Schreiber, Y. B. Tewari, D. Patterson, *J. Polym. Sci. Physics Ed.*, **11**, 15 (1973).
56. D. D. Deshpande, D. Patterson, H. P. Schreiber, C. S. Su, *Macromolecules*, **7**, 530 (1974).
57. O. Olabisi, *Macromolecules*, **8**, 316 (1975).
58. N. F. Brockmeier, R. W. McCoy, J. A. Meyer, *Macromolecules*, **5**, 130 (1972).
59. N. F. Brockmeier, R. W. McCoy, J. A. Meyer, *Macromolecules*, **5**, 464 (1972).
60. N. F. Brockmeier, R. W. McCoy, J. A. Meyer, *Macromolecules*, **6**, 176 (1973).
61. J. R. Conder, J. H. Purnell, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1505, 3100 (1958); **65**, 824, 839 (1969).

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul VIII

INTERPRETAREA CINETICĂ A DATELOR DE ANALIZĂ TERMICĂ

VIII.1. Generalităţi

Ideea valorificării cinetice a rezultatelor metodelor termic-dinamice (numită în continuare pe scurt „analiză termică") indiferent dacă este vorba de termogravimetrie, analiză termică diferenţială, termomanometrie sau de alte metode de analiză termică, a apărut practic concomitent cu dezvoltarea acestor metode de studiu. Fiind, în general, vorba de procese chimice la care participă şi substanţe solide, există un număr foarte mare de factori care pot să influenţeze astfel de procese şi care îngreunează în mare măsură o interpretare cinetică riguroasă, similară celei cunoscute pentru cinetica reacţiilor chimice în fază gazoasă.

Reacţiile chimice eterogene se deosebesc esenţial de cele omogene, în primul rînd prin aceea că procesul eterogen include cel puţin trei stadii fundamentale succesive:

a) Transportul reactanţilor şi al căldurii la suprafaţa de separare a fazelor.

b) Reacţia chimică propriu-zisă la suprafaţa de separare a fazelor, care de fapt include şi o migrare concomitentă a suprafeţei de separare, odată cu consumul reactantului solid, urmată, eventual, şi de acoperirea acestuia cu produsul de reacţie dacă acesta este de asemenea solid şi prin care trebuie să difuzeze în continuare participanţii la reacţie.

c) Transportul produşilor de reacţie volatili afară din zona de reacţie.

Datorită acestei caracteristici de migrare în timpul procesului a zonei de reacţie, concentraţia reactanţilor variază nu numai în timp, dar şi în spaţiu, şi întrucît, în general, la substanţele solide este foarte dificil să se precizeze ce reprezintă „concentraţia", transformarea chimică este mai degrabă urmărită prin aşa-numitul „grad de transformare", o mărime adimensională, care raportează cantitatea de substanţă transformată la cantitatea ei iniţială, fo osindu-se în acest scop o mărime măsurabilă, ca de exemplu greutatea în cazul metodei termogravimetrice sau diferenţa de temperatură între probă şi referinţă la analiza termică diferenţială.

În afară de aceasta, în timpul desfăşurării procesului chimic eterogen, datorită complexităţii acestuia, se poate modifica şi etapa determinantă de viteză [1], această modificare accentuîndu-se neapărat în condiţiile neizoterme ale metodelor termice, atunci cînd în timpul procesului chimic se modifică şi temperatura, indiferent de programul de încălzire utilizat în acest scop.

În consecinţă, nu trebuie să surprindă constatarea că nu numai aspectul şi domeniul de temperatură al curbelor de transformare, dar şi cinetica proceselor eterogene poate depinde şi de o serie de factori operaţio-

Scanned with OKEN Scanner

nali ca de exemplu de forma şi mărimea probei, programul de înălzire, forma creuzetului cu probă ş.a. şi că parametrii cinetici au, în general, doar o semnificaţie restrînsă, legată de obicei de condiţiile de lucru nemijlocite şi de gradul respectiv de transformare.

Cu toate că reacţiile chimice eterogene îşi au particularităţile lor, totuşi majoritatea autorilor au încercat să extindă metodele matematice ale cineticii omogene, fără nici o discuţie critică care să constate în ce măsură acest lucru este posibil şi dacă rezultatele obţinute prezintă o semnificaţie fizică bine determinată.

Una din primele lucrări sistematice consacrate acestui aspect al problemei, dar care se concentrează asupra proceselor chimice anorganice şi minerale, excluzînd degradarea polimerilor, aparţine lui Garn [2], care examinează foarte amănunţit în ce măsură datele de analiză termică pot fi utilizate şi pentru interpretări cinetice.

Mărimile care se urmăresc de obicei într-un studiu cinetic sînt următoarele: viteza de reacţie, viteza specifică de reacţie (cunoscută obişnuit în cinetica formală sub denumirea de „constantă de viteză" şi care impune formularea unei ecuaţii de viteză caracteristică cazului analizat şi determinarea „ordinului de reacţie" corespunzător) şi energia de activare (eventual împreună şi cu factorul preexponenţial şi căldura de reacţie), iar greşelile cele mai frecvente care se fac la interpretarea cinetică a datelor de analiză termică sînt legate în primul rînd de faptul că se pl acă de la ideea că procesele examinate, cu toată complexitatea lor, trebuie să se conformeze anumitor legi matematice simple, alese uneori şi după preferinţa autorului. Prin aceasta se admite însă eronat tacit şi ipoteza că „experienţa trebuie să fie în concordanţă cu teoria" în loc să se verifice şi să se dezvolte teoria în acord cu datele experimentale obţinute în condiţiile respective.

În cazul degradării termice a polimerilor, spre deosebire de degradarea termică a substanţelor cu molecule mici şi a minereurilor, mai intervine suplimentar şi aspectul legat de complexitatea mult mărită a mecanismului reacţiei chimice propriu-zise, care include procese de rupere a legăturilor şi de fragmentare în molecule mai mici şi care mai mult ca probabil ascultă de legile cinetice ale reacţiilor în lanţ radicalic. Creşterea temperaturii va influenţa într-un mod specific diferitele etape ale reacţiei în lanţ respective, astfel încît chiar atunci cînd nu se modifică mecanismul de reacţie datorită creşterii temperaturii, este puţin probabilă instalarea aşa-numitei stări staţionare caracteristică proceselor complexe în condiţii izoterme, şi care înlesneşte stabilirea unei corelaţii bine determinată şi univocă între energiile de activare caracteristice diferitelor procese individuale [3].

Datorită acestui fapt procesele de degradare termică a polimerilor vor prezenta în condiţii termic dinamice întotdeauna o dependenţă a energiei de activare de gradul de transformare, chiar şi atunci cînd etapa determinantă de viteză şi mecanismul de reacţie nu se schimbă în timpul încălzirii probei de polimer, ceea ce în multe cazuri este însă foarte puţin probabil.

Astfel, de exemplu, este posibil ca la temperaturi mai joase iniţierea degradării să fie legată de existenţa unor legături slabe, în timp ce la temperaturi mai ridicate orice legătură chimică poate fi ruptă, modificîndu-se prin aceasta întregul mecanism al procesului chimic de degradare. În afară de aceasta, prin fragmentarea macromoleculelor se pot forma particule de lungimi şi corespunzător şi cu volatilităţi diferite, aşa că la temperaturi mai joase, numai o anumită fracţiune din aceste fragmente vor fi volatile,

Scanned with OKEN Scanner

în timp ce la temperaturi mai ridicate proporţia fragmentelor volatile creşte, sugerînd eronat o creştere exagerată a vitezei de reacţie cu creşterea temperaturii, mai ales atunci cînd se folosesc metode termogravimetrice sau termomanometrice.

În ambele cazuri viteza de încălzire va influenţa substanţial măsurătorile experimentale, deoarece viteze mai mici de încălzire determină o staţionare mai îndelungată a sistemului la temperaturi mai joase şi corespunzător şi desfăşurarea preponderenă a procesului de degradare în aceste

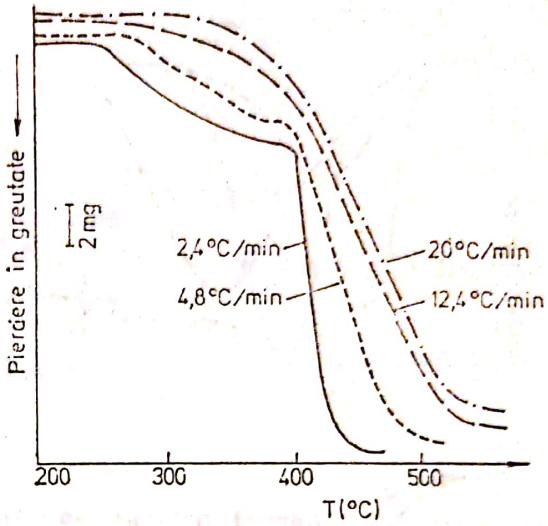


Fig. VIII.1. — Curbe TG pentru degradarea în aer a unei probe de PE-liniară ($\overline{M}_n$ = 18 310) la diferite viteze de încălzire.

condiţii, iar cît de hotărîtoare poate fi această influenţă rezultă din aspectul curbelor din figura VIII.1 în care se prezintă curbele termogravimetrice pentru degradarea termică a unei probe de PE-liniară la viteze de încălzire diferite.

Creşterea bruscă a pierderilor în greutate odată cu depăşirea unei anumite temperaturi de lucru la viteză mai mică de încălzire nu se poate explica decît printr-o volatilizare suplimentară şi a unor fragmente mai lungi de molecule formate deja la temperaturile mai joase de degradare, la care acestea nu au fost volatile.

În afară de aceasta, după cum s-a mai arătat, în cazul degradării polimerilor mecanismul procesului chimic depinde în mare măsură şi de natura legăturilor chimice, iniţierea pornind la temperaturi mai joase de la legăturile cele mai slabe ale lanţului macromolecular, o tendinţă care se estompează cu creşterea temperaturii cînd iniţierea devine statistică (energia sistemului fiind suficient de mare pentru ruperea oricărei legături chimice), indiferent dacă în macromoleculă există sau nu legături slabe. Pentru ilustrare se prezintă în figura VIII.2 curbele termogravimetrice înregistrate la diferite viteze de încălzire pentru degradarea unei probe de PMMA-radicalic, care se ştie că posedă, datorită procesului de întrerupere a polimerizării prin disproporţionare, o fracţiune de molecule cu duble legături la capete cu stabilitate termică mult micşorată [4].

Din figura VIII.2 se vede că în curbele termogravimetrice derivate (DTG) se evidenţiază la viteze mai mici de încălzire încă destul de clar cele două procese de degradare succesivă a moleculelor de polimeri cu duble legături la capete mai puţin stabile termic şi a macromoleculelor normale cu stabilitate termică mărită, în timp ce la vitezele mai mari de încălzire această separare nu mai iese în evidenţă.

Este clar că în aceste condiţii, atît stabilitatea termică a polimerilor, cît şi mecanismul de degradare termică depind de structura macromoleculelor, de prezenţa sau absenţa unor legături slabe, de polaritatea legăturilor şi de mobilitatea fragmentelor, de regularitatea structurii şi suprastructurii şi alţi factori structurali, astfel că, în general, nu pot fi discutate decît anumite interdependenţe între structura şi mecanismul de degradare a polimerilor.

Pentru a scoate în evidenţă dependenţa mecanismului chimic de degradare termică a polimerilor de structura acestora, vom analiza, spre

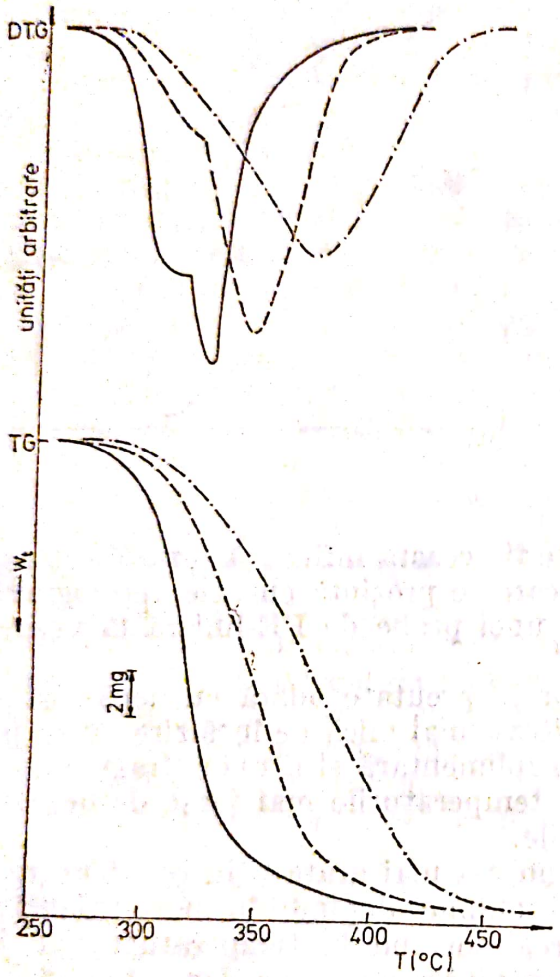


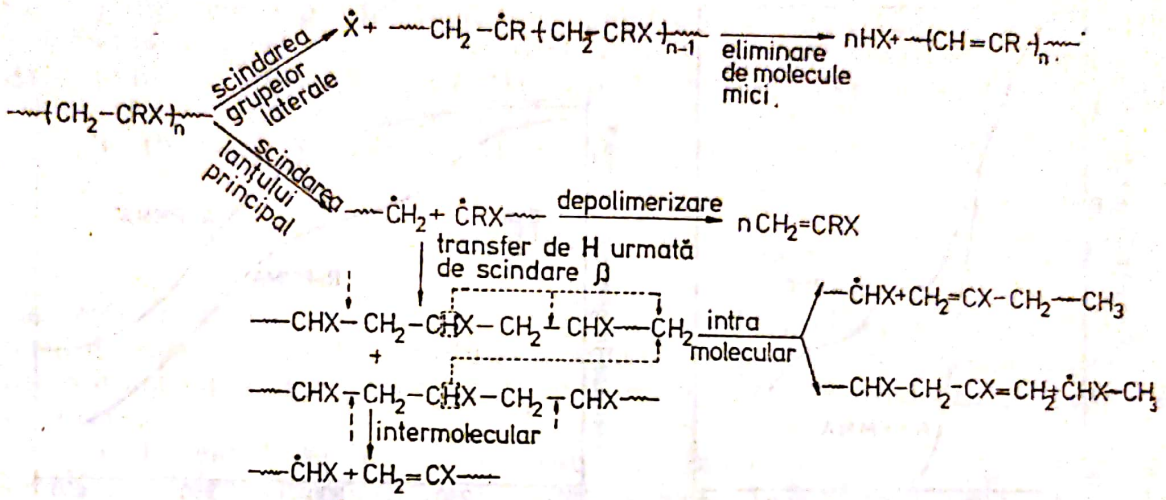
Fig. VIII.2. — Curbele TG şi DTG pentru degradarea în aer a unei probe de PMMA-radicalic ($\overline{M}_v$ = 84 500) la vitezele de încălzire : —4,8 ; — — —12,4 ; —·—·— 20°/min.

exemplificare, distrucţia termică a polimerilor vinilici liniari, de structură generală —(CH_2—CRX)$_n$— Se ştie demult că degradarea acestor polimeri poate avea loc după două mecanisme esenţial distincte în funcţie de caracterul polar al legăturii C—X[5]. Sau se rupe preferenţial această legătură C—X, atunci cînd substituentul X este puternic polar (cazul polimerilor PVC, PVAc etc.). sau se rupe întîmplător (statistic) o legătură C—C a lanţului principal, cu condiţia ca macromoleculele să nu posede legături terminale slabe (exemplu : duble legături).

În primul caz ruperea legăturii C—X este urmată de eliminarea de molecule mici HX, de-a lungul lanţului macromolecular principal, după un aşa-numit mecanism „fermoar" (care poate decurge sau în lanţ sau molecular), scheletul C—C al macromoleculelor rămînînd teoretic neafectat, cu toate că practic pot avea loc interacţiuni între dublele legături re-

zultate, urmată de formarea unei rețele macromoleculare tridimensionale. Acest schelet se degradează abia la temperaturi mai ridicate, într-o a doua treaptă a analizei termice.

În schimb, în cazul cînd se scindează întîmplător o legătură C—C a lanțului macromolecular principal, atunci din nou sînt posibile două căi diferite de reacție, după cum se observă din schema alăturată. Aceasta va



Schema VIII.1. — Schemă idealizată a proceselor de degradare termică a polimerilor vinilici liniari.

depinde în primul rînd de prezența și mobilitatea unor atomi de hidrogen terțiar (R = H). Astfel, inițierea statistică este urmată fie de o „depolimerizare" (atunci cînd lipsesc atomi de hidrogen terțiari în poziția α față de legătura C—X), adică de o expulzare succesivă de molecule de monomer după așa-numitul mecanism „fermoar" de reacție (obișnuit o reacție în lanț), fie de un transfer inter- sau intramolecular de atomi mobili (terțiari) de hidrogen, însoțit de o scindare β a lanțului macromolecular. În acest ultim caz se pot forma fragmente de lungimi diferite, care pot sau nu fi volatile în condițiile respective de lucru.

Bineînțeles că aceste situații nu reprezintă decît mecanisme de reacție idealizate, limită; în realitate va exista întotdeauna o suprapunere mai mult sau mai puțin accentuată a acestor procese în funcție atît de natura și structura polimerului, cît și de condițiile de lucru, și în primul rînd de temperatură, temperaturi ridicate favorizînd, în general, o ștergere a caracteristicilor tipice proceselor individuale limită, intervenind la temperaturi ridicate și procese de cracare (de distrucție termică), caracteristice proceselor de piroliză a polimerilor.

În ceea ce privește degradarea polimerilor prin eliminarea unor molecule mici de-a lungul lanțului macromolecular, procesul va avea loc în condițiile termic dinamice întotdeauna în cel puțin două etape distincte, în timp ce degradarea prin scindarea lanțului macromolecular principal, urmată de eliminarea unor produși volatili (fie monomer, fie fragmentate de lanț mai lungi) decurge într-o singură treaptă mai mult sau mai puțin complexă, iar pentru exemplificare, în figura VIII.3 se prezintă curbele termogravimetrice corespunzătoare pentru o probă de PVC-suspensie „Geon" și de PMMA-anionie [6], înregistrate în aceleași condiții de lucru.

Trebuie însă arătat că nici cel puţin aceste afirmaţii nu sînt sigure, iar spre exemplificare, în figura VIII.4 se prezintă comparativ curbele termogravimetrice ale degradării termice în azot la o viteză de încălzire de 10°C/min pentru probe de 2,5 mg de PMMA-radicalic ($\overline{M}_v = 84\,500$) şi respectiv de PMMA-anionic ($\overline{M}_v = 93\,800$). După cum se ştie, ambele probe depolimerizează numai că în cazul polimerului radicalic o fracţiune

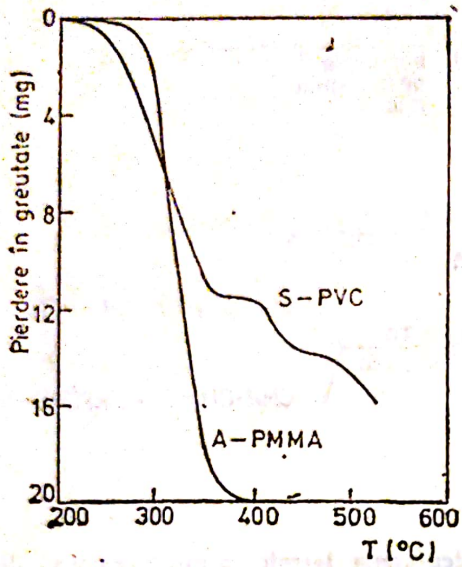


Fig. VIII.3.—Curbele TG obţinute la o viteză de încălzire de 12,4°/min, pentru degradarea în aer a unor probe de 20 mg de PMMA-anionic şi PVC-suspensie.

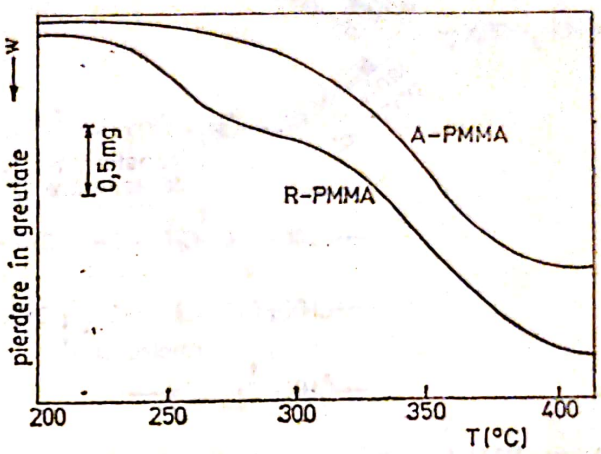


Fig. VIII.4. — Curbele TG pentru degradarea în azot la o viteză de încălzire de 10°/min a unor probe de PMMA anionic şi radicalic.

din macromolecule posedă duble legături la capete, formate în urma procesului de întrerupere a polimerizării prin disproporţionare şi care induc o anumită instabilitate termică mărită în moleculele respective [4].

Insă, indiferent de mecanismul particular de reacţie, procesul de degradare a macromoleculelor include toate cele trei etape caracteristice unei reacţii în lanţ : un proces de iniţiere, de formare a radicalilor liberi, urmat de procesul de propagare şi de procesul de întrerupere, în unele cazuri intervenind suplimentar şi procese de transfer al lanţului. Cu cinetica proceselor de degradare termică a polimerilor s-a ocupat un mare număr de cercetători, cea mai mare atenţie acordîndu-se procesului de depolimerizare. Discuţii amănunţite în privinţa acestor reacţii se găsesc mai ales în lucrările lui Simha [7] şi Boyd [8].

Fără a intra în amănunte, pentru degradarea termică a polimerilor se poate formula următorul mecanism de reacţie :

1) Procesul de iniţiere, care poate decurge

a) de la capătul lanţului

$$P_n \xrightarrow{k_e} \dot{R}_n + \dot{R}_e \qquad \text{(VIII.1e)}$$

b) sau prin ruperea întîmplătoare a lanţului macromolecular

$$P_n \xrightarrow{k_i} \dot{R}_{n-s} + \dot{R}_s \qquad \text{(VIII.1i)}$$

2) Procesul de propagare a lanţului, sau mai semnificativ, reacţia de descreştere (numită în cazul procesului de depolimerizare şi reacţie „fermoar") posibilitatea continuării neîntrerupte a procesului fiind caracterizată de „lungimea medie a lanţului cinetic", $\bar{\nu}$.

$$\dot{R}_n \xrightarrow{k_d} \dot{R}_{n-j} + P_j \qquad \text{(VIII.2)}$$

unde j reprezintă gradul mediu de polimerizare al fragmentelor care se pot forma în acest proces şi din care o fracţiune este volatilă în condiţiile date de lucru. În cazul particular al procesului de depolimerizare $P_j = M$ (M fiind molecula de monomer).

3) Procesul de transfer al lanţului

$$\dot{R}_n + P_m \xrightarrow{k_{tr}} P_n + P_1 + \dot{R}_{m-1} \qquad \text{(VIII.3)}$$

care este însoţit şi de o fragmentare a macromoleculei la care are loc transferul de valenţă liberă, ţinîndu-se seama de aspectul energetic al procesului, dar care de obicei nu este luat în discuţie în cazul unor analize cinetice concrete.

4) Procesul de întrerupere sau terminare, duce la dispariţia valenţelor libere (radicalilor) şi prin aceasta la întreruperea lanţului de propagare.

a) terminarea de ordinul I sau liniară

$$\dot{R}_n \xrightarrow{k_t^I} \text{dispariţie} \qquad \text{(VIII.4t)}$$

care decurge fie prin adsorbţia la perete a radicalilor, urmată de dezactivare, fie prin interacţiune cu diferite substanţe chimice din sistem care pot „capta" radicali;

b) terminarea de ordin II sau pătratică

$$\dot{R}_n + \dot{R}_m \xrightarrow{k_{disp}} P_n + P_m \text{ disproporţionare} \qquad \text{(VIII.4d)}$$

$$\dot{R}_n + \dot{R}_m \xrightarrow{k_{rec.}} P_{n+m} \text{ recombinare} \qquad \text{(VIII.4r)}$$

Pe baza acestui mecanism de reacţie pot fi formulate ecuaţiile de viteză ale procesului de degradare, care nu pot fi rezolvate decît în cazul cînd se admit o serie de ipoteze simplificatoare dintre care amintim : starea staţionară atît pentru concentraţia globală a radicalilor, cît şi pentru fiecare specie radicalică în parte, independenţa constantelor de viteză de mărimea particulelor care reacţionează, toate moleculele cu grade de polimerizare mai mici decît L sînt volatile şi că radicalii sînt atît de reactivi încît reacţionează înainte de volatilizare, indiferent de gradul lor de polimerizare.

Dar chiar cu aceste ipoteze simplificatoare, rezolvarea matematică a sistemului de ecuaţii diferenţiale rezultate în baza mecanismului de reacţie formulat prezintă o serie de dificultăţi, astfel încît se pot analiza doar

anumite cazuri limită, neglijîndu-se, în general, procesele de transfer de lanţ.

Pentru aceste situaţii limită se pot găsi anumite interdependenţe între energia globală de activare şi energiile corespunzătoare proceselor elementare, între viteza iniţială de reacţie şi masa molară medie iniţială a polimerului, pentru variaţia masei molare în timpul reacţiei ş.a., aceste cazuri fiind pe larg discutate în literatura de specialitate [7].

Astfel, pentru o reacţie cu iniţiere statistică, cu lanţ cinetic scurt, mai scurt decît gradul mediu de polimerizare iniţial, $\bar{\nu} \ll \bar{n}_0$ şi întrerupere prin disproporţionare, viteza iniţială de reacţie este independentă de masa molară. Masa molară scade rapid în timpul procesului, iar energia globală de activare pentru reacţia în condiţia staţionară este dată de expresia :

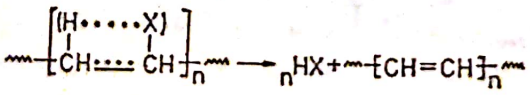
$$E_a = 1/2\ I + D - 1/2\ T \qquad \text{(VIII.5)}$$

I, D şi T reprezentînd respectiv energiile de activare pentru procesul de iniţiere statistică, de descreştere şi de terminare pătratică. În schimb, în cazul desfăşurării aceloraşi procese, dar cu lanţ cinetic lung, $\bar{\nu} \gg \bar{n}_0$ viteza iniţială este proporţională cu $\bar{n}_0$, masa molară nu se modifică în timpul procesului, iar energia globală de activare rămîne egală cu energia de activare a procesului de iniţiere.

$$E_a = I \qquad \text{(VIII.5a)}$$

Pe de altă parte dacă iniţierea are loc la capete, viteza iniţială poate fi invers proporţională cu $\bar{n}_0$ sau chiar cu $(\bar{n}_0)^{1/2}$, iar masa molară medie poate să crească dacă întreruperea are loc prin recombinare.

S-a arătat că, în principiu, mecanismul de reacţie formulat, împreună cu concluziile care se pot desprinde din discuţia lui amănunţită, pot fi extinse şi asupra proceselor de degradare a polimerilor prin eliminare de molecule mici de-a lungul lanţului polimeric principal, dacă se consideră ipotetic că acest proces poate fi asemuit cu „depolimerizarea" unui „polimer" prins $(HX)_n$ pe un polimer suport cu structură dienică $\sim\!\!\left[CH{=}CH\right]_n\!\!\sim$, adică : dacă se admite că ar avea loc degradarea următorului polimer „model"[8] :



Dacă ne preocupă însă procesul de degradare termică a polimerilor în condiţiile neizoterme, atunci nu mai sînt valabile două dintre ipotezele admise la rezolvarea sistemelor de ecuaţii de viteză în condiţii de reacţie izoterme.

Pe de o parte, cu creşterea temperaturii creşte necontenit gradul de polimerizare limită, L, al moleculelor volatile sugerînd uneori o mărire exagerată a vitezei de reacţie atunci cînd se folosesc metode de analiză bazate pe volatilizarea produşilor de degradare (metoda termogravimetrică, termovolumetrică şi termomanometrică), iar pe de altă parte nu se mai poate admite ipoteza stării staţionare pentru concentraţia radicalilor datorită faptului că, creşterea temperaturii influenţează în mod cu totul

diferit diversele etape elementare ale procesului de degradare. Mai ales această observaţie schimbă esenţial discuţia cinetică a degradării polimerilor în condiţii neizoterme.

Analizînd problema volatilităţii produşilor de degradare comparativ cu profunzimea degradării, ilustrată prin variaţia masei molare medii a polimerului pentru cele două situaţii limită ale mecanismului de degradare: depolimerizarea şi degradarea prin transfer de hidrogen, urmată de scindare β, ajungem la imaginea redată în figura VIII.5, în care este

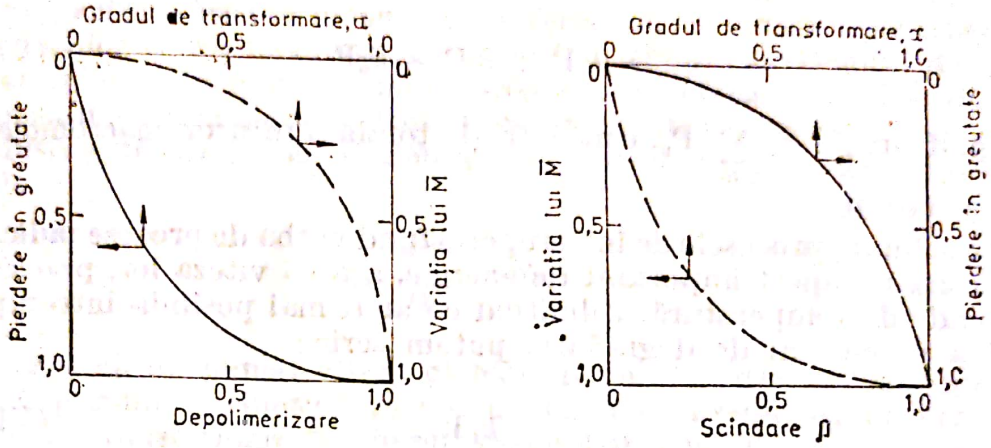


Fig. VIII.5. — Variaţia masei molare şi a greutăţii polimerului în timpul procesului de degradare la cele două mecanisme limită de reacţie: depolimerizarea şi degradarea prin scindare beta.

reprezentată variaţia greutăţii şi a masei molare medii, $\bar{M}$, funcţie de gradul de transformare, α. În cazul proceselor de depolimerizare, discrepanţa dintre cele două curbe va fi cu atît mai mare, cu cît lungimea lanţului cinetic $\bar{\nu}$ al procesului de depolimerizare este mai mare, astfel că metodele de studiu bazate pe măsurarea masei molare medii nu vor conduce la rezultate concludente privind degradarea polimerilor.

În cazul proceselor de degradare termică prin transfer de hidrogen urmată de scindarea β, discrepanţa dintre cele două curbe depinde în primul rînd de volatilitatea produşilor de scindare, astfel că ea va fi cu atît mai mare cu cît temperatura de degradare este mai mică. De data aceasta nu vor conduce la rezultate concludente toate metodele legate de volatilizarea produşilor de degradare (termogravimetrie, termovolumetrie, termoconductometrie etc.).

Analizînd cel de-al doilea aspect al problemei, observăm că ipoteza stării staţionare impune egalitatea vitezelor de iniţiere cu cele de întrerupere, deoarece procesele de propagare şi de transfer al lanţului nu afectează cu nimic concentraţia globală a radicalilor, aşa încît pentru realizarea concentraţiei staţionare a radicalilor trebuie să fie îndeplinită condiţia:

$$W_0 = W_t \qquad \text{(VIII.6)}$$

Chiar la temperatură constantă această stare nu se instalează decît după desfăşurarea aşa-numitei „perioade de inducţie"[9, 10].

În condiţii neizoterme „perioada de inducţie" se va prelungi şi, practic, nu va înceta decît în momentul în care consumul mare de macro-

molecule începe să-şi manifeste influenţa sa hotăritoare asupra vitezei de reacţie, astfel încît procesul va decurge nestaţionar pe tot parcursul lui.

Într-adevăr, dacă analizăm cele două procese concurente, observăm că indiferent de natura lui, procesul de iniţiere depinde numai de concentraţia momentană a macromoleculelor şi întrucît acest proces implică ruperea unei legături chimice, el este caracterizat de un aport important de energie, astfel că va fi puternic influenţat de o creştere a temperaturii. În baza mecanismului admis putem formula pentru viteza de iniţiere expresia :

$$W_0 = k_e P + k_i P = k_0 P \qquad \text{(VIII.7)}$$

înţelegînd prin $P = \sum_n P_n$, concentraţia totală a tuturor macromoleculelor din sistem.

În schimb, procesele de întrerupere, fiind vorba de procese radicalice, nu necesită un aport important de energie, aşa că viteza lor, practic, nu va depinde de temperatură. Admiţînd că ar fi mai posibilă întreruperea liniară a procesului de degradare, putem scrie :

$$W_t = k_t \dot{R} \qquad \text{(VIII.8)}$$

unde $\dot{R} = \sum_n \dot{R}_n$ reprezintă de data aceasta concentraţia globală a radicalilor. Variaţia concentraţiei radicalilor în timpul procesului va fi atunci dată de expresia :

$$\frac{d\dot{R}}{dt} = W_0 - k_t \dot{R} \qquad \text{(VIII.9)}$$

şi integrînd această expresie pentru condiţiile iniţiale $\dot{R} = 0$ la $t = 0$ obţinem

$$\dot{R} = \frac{W_0}{k_t} [1 - \exp(-k_t t)] \qquad \text{(VIII.10)}$$

care ne arată că în condiţii nestaţionare de reacţie, concentraţia radicalilor va creşte exponenţial în timpul desfăşurării procesului, practic pînă cînd încetează influenţa procesului de iniţiere. Condiţiile staţionare de reacţie se instalează în momentul în care timpul de reacţie devine mai mare decît $1/k_t$, adică atunci cînd se anulează termenul exponenţial din expresia (VIII.10) Chiar dacă în condiţiile neizoterme ale analizei termogravimetrice durata de reacţie ar fi suficient de mare pentru îndeplinirea acestei condiţii, concentraţia staţionară momentană a radicalilor

$$\dot{R}_{st} = \frac{W_0}{k_t} = \frac{k_0}{k_t} P \qquad \text{(VIII.10a)}$$

s-ar modifica necontenit datorită faptului că viteza specifică de iniţiere, în conformitate cu legea lui Arrhenius, creşte mult mai puternic cu tempera-

tura decît viteza specifică a procesului de întrerupere. Ţinînd totodată seama şi de consumul de reactant în timpul procesului, la un moment dat al reacţiei, concentraţia radicalilor va atinge o anumită valoare maximă, determinată de condiţia momentană

$$[k_0 P]_T = [k_t]_T \qquad \text{(VIII.11)}$$

dar care, datorită faptului că se modifică temperatura procesului, nu mai are aceleaşi semnificaţii ca în cazul condiţiilor izoterme cînd vitezele specifice reprezintă două constante caracteristice. În consecinţă, concentraţia radicalilor se va modifica necontenit în timpul procesului de degradare, atingînd la un moment dat o valoare maximă, ca apoi să scadă datorită consumului de reactant. Ţinînd seama că viteza procesului de formare a produşilor de reacţie este identică cu viteza reacţiei de propagare a lanţului

$$\frac{dP_J}{dt} = k_d \dot{R} \qquad \text{(VIII.12)}$$

se observă că nu numai viteza globală de reacţie, dar şi toate mărimile conexe (parametri cinetici) se vor modifica de asemenea necontenit cu gradul de transformare în timpul reacţiei în condiţii neizoterme.

În mod similar se poate aborda şi problema nestaţionarităţii procesului de degradare neizoterm în condiţiile întreruperii pătratice a reacţiei în lanţ.

Toată această discuţie demonstrează că în cazul degradării polimerilor în condiţiile neizoterme atît datorită faptului că este vorba de un proces eterogen complex, cît şi din cauza complexităţii reacţiei chimice propriu-zise, parametrii cinetici vor depinde de gradul de transformare şi deci, implicit, şi de condiţiile de lucru, astfel încît ei nu pot avea decît o semnificaţie restrînsă, iar orice analiză a metodelor de evaluare a acestor parametri nu poate fi făcută decît ţinîndu-se seama de toate aceste aspecte ale problemei.

VIII.2. Metode de calcul utilizate pentru evaluarea parametrilor cinetici din date de analiză termică

Pornind de la ideea că un proces eterogen de obicei nu decurge monoton putîndu-se modifica nu numai etapa determinantă de viteză, dar şi mecanismul de reacţie, în funcţie de condiţiile de lucru, viteza de reacţie, exprimată prin variaţia gradului de transformare, α, poate fi redată prin expresia :

$$d\alpha/dt = k(T) \cdot g(\alpha) \qquad \text{(VIII.13)}$$

în care funcţia $k(T)$ depinde numai de temperatură şi în general, este admisă de forma legii lui Arrhenius :

$$k(T) = A \ \exp(-E/RT) \qquad \text{(VIII.14)}$$

Scanned with OKEN Scanner

în timp ce funcţia $g(\alpha)$ depinde de compoziţia momentană a sistemului. Una din problemele esenţiale ale diferitelor metode termic-dinamice este de a găsi o corelaţie între gradul de transformare şi o mărime măsurabilă experimental, ca de exemplu variaţia greutăţii probei în termogravimetrie sau a diferenţei de temperatură între probă şi referinţă sau a efectului caloric în măsurătorile de analiză termică diferenţială sau de calorimetrie diferenţială.

În condiţiile neizoterme ale metodelor de studiu se foloseşte un anumit program de încălzire, cel mai convenabil din punct de vedere experimental fiind cel liniar, $\frac{dT}{dt} = \beta(°/\text{min})$, astfel [încît ecuaţia de viteză (VIII.13) se poate transcrie sub forma

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k(T)}{\beta} g(\alpha) \qquad \text{(VIII.13a)}$$

Trebuie menţionat că au fost propuse şi alte programe de încălzire de tipul general:

$$\frac{dT}{dt} = aT^m$$

unde a şi m sînt două constante, programul hiperbolic fiind cel mai frecvent utilizat pe lîngă cel de încălzire liniară.

Dorim să subliniem cu această ocazie că programul de încălzire se referă la încălzirea aparaturii utilizate în analiză termică şi nu a probei şi că în domeniul de temperatură care interesează pentru analiza cinetică, adică atunci cînd are loc procesul de transformare, acest program de încălzire nu este respectat tocmai în proba analizată datorită căldurii de reacţie care însoţeşte procesul respectiv. Se creează astfel în probă un gradient de temperatură care determină un transport de căldură spre mediul înconjurător. Acest dezechilibru termic între probă şi cuptor (sau materialul de referinţă) este cel mai bine ilustrat de curbele DTA corespunzătoare.

De aceea pentru studii cinetice ar fi de recomandat să se utilizeze viteze de încălzire şi cantităţi de probă cît mai mici şi în strat cît mai subţire, pentru a preveni pe cît posibil neuniformităţi termice în probă, respectiv de a extrapola parametrii cinetici la valori zero ale acestor mărimi.

Dacă recomandarea utilizării unor viteze de încălzire şi probe cît mai mici poate fi respectată în cazul metodelor termogravimetrice, la metodele DTA şi CD, unde se urmăreşte tocmai înregistrarea efectului termic al procesului, pentru evidenţierea acestuia trebuie utilizate cantităţi de probă şi viteze de încălzire mai mari, indicîndu-se, în general, în literatură ca optime, viteze de încălzire de ordinul 10°C/min.

Cu toate că studiul reacţiilor în faza solidă a arătat că forma funcţiei $g(\alpha)$ în majoritatea cazurilor este destul de complicată, cea mai generală ecuaţie fiind de tipul [11]:

$$g(\alpha) = \alpha^m(1-\alpha)^n \; (-\ln(1-\alpha))^p \qquad \text{(VIII.15)}$$

unde m, n şi p sînt exponenţi empirici, unul din ei fiind în cazuri concrete întotdeauna egal cu zero, totuşi, pentru interpretarea rezultatelor de analiză termică se admite cea mai simplă formă a funcţiei:

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \qquad \text{(VIII.16)}$$

Scanned with OKEN Scanner

în care exponentul n, în analogie cu procesele omogene, este numit de asemenea „ordin de reacţie".

Înlocuind în expresia de bază (VIII.13 a) şi separînd variabilele se obţine:

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{k(T)}{\beta}\, dT \qquad \text{(VIII.17)}$$

respectiv înlocuind pe $k(T)$ în funcţie de legea lui Arrhenius:

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \qquad \text{(VIII.18)}$$

Această relaţie stă la baza diverselor metode de calcul al parametrilor cinetici fie în forma ei diferenţială, fie sub forma integrată, cunoscîndu-se corespunzător şi o clasificare a metodelor în metode diferenţiale şi metode integrale de calcul al parametrilor cinetici din date de analiză termică [12]. Cea mai amănunţită analiză a diverselor metode de calcul aparţine lui Šestak, Šavata, Wendlandt [13].

Multitudinea metodelor de calcul propuse se explică în primul rînd prin faptul că integrala de temperatură pentru cazul cînd se utilizează o viteză liniară de încălzire

$$I(T) = \int_{T_0}^{T} \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \qquad \text{(VIII.19a)}$$

în care T_0 corespunde temperaturii începutului procesului de transformare, nu este o integrală directă, aşa că pentru rezolvarea ei au fost propuse diferite metode de aproximare.

În ceea ce priveşte integrala de compoziţie $F(\alpha)$

$$F(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} \qquad \text{(VIII.19b)}$$

calculele acesteia sînt îngreunate de faptul că în realitate nu se cunoaşte forma concretă a funcţiei de compoziţie şi chiar dacă se utilizează cea mai simplă expresie a acestei funcţii (VIII.16), integrala nu poate fi rezolvată fără cunoaşterea „ordinului de reacţie", aşa că, în general, pentru rezolvarea ei se recomandă determinarea ordinului de reacţie prin încercări succesive.

În ceea ce priveşte măsurarea gradului de transformare, α, aceasta depinde de metoda de studiu utilizată.

Astfel, la metodele termogravimetrice se urmăreşte variaţia greutăţii probei în timpul procesului şi notînd de exemplu prin w_∞ pierderea de greutate la sfîrşitul unei etape termogravimetrice şi cu w_T pierderea la un moment dat al procesului (vezi fig. VIII.6), gradul de transformare se poate exprima prin raportul:

$$\alpha = \frac{w_T}{w_\infty} \quad \text{cu} \quad \frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{w_\infty}\frac{dw_T}{dt} \qquad \text{(VIII.20)}$$

funcţiile de compoziţie putîndu-se deci exprima prin variaţia greutăţii probei în timpul procesului de transformare.

În cazul analizei termice diferenţiale se înregistrează în funcţie de temperatura cuptorului diferenţa de temperatură între proba în care are loc procesul de transformare şi o substanţă de referinţă inertă (sau cuptor) obţinîndu-se cunoscutele curbe *DTA* (fig. VIII. 7).

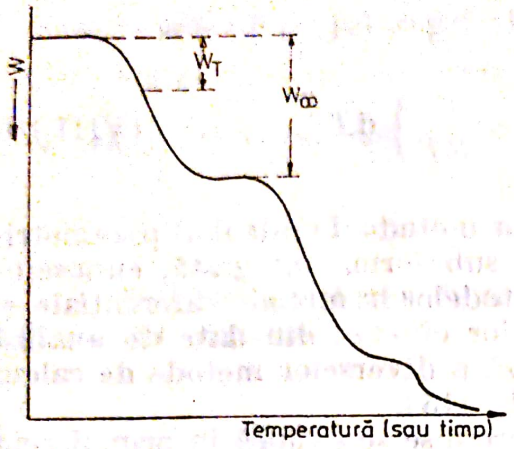


Fig. VIII.6. — Curbă TG pentru un proces de degradare în mai multe trepte. Pierderea în greutate la un moment dat al procesului, w_T şi la sfîrşitul unei trepte termogravimetrice w_∞.

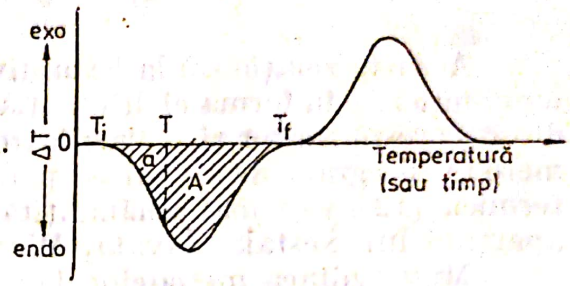


Fig. VIII.7. — Curbă DTA cu cîte un vîrf endoterm şi exoterm. *A* — aria globală a vîrfului endoterm, proporţională cu efectul termic al procesului, *a* — aria parţială, caracterizate de temperaturile: T_i — iniţială, T_f — finală, *T* — la un moment dat.

Problema distribuţiei temperaturii şi a corelaţiei dintre forma curbelor DTA şi viteza de reacţie este pe larg discutată de Akita şi Kase [14], iar o teorie unitară a fenomenului aparţine lui Traore [15]. Cea mai simplă metodă de interpretare cinetică a rezultatelor DTA porneşte de la o lucrare a lui Borchardt şi Daniels [16] făcînd bilanţul termic al sistemului, în ipoteza că pot fi neglijate pierderile de căldură către mediul înconjurător.

În această ipoteză se pot formula următoarele ecuaţii ale bilanţului termic pentru probă:

$$\rho\lambda(T_b - T_p)\mathrm{d}t + \mathrm{d}H = mc_p\mathrm{d}T_p \qquad \text{(VIII.21)}$$

şi pentru referinţă:

$$\rho^0\lambda^0(T_b - T^0)\,\mathrm{d}t = m^0c_p^0\,\mathrm{d}T^0 \qquad \text{(VIII.22)}$$

în care ρ_i reprezintă un factor de formă care depinde de geometria sistemului, λ_i conductibilitatea termică, m_i masa şi c_{pi} căldura specifică, în timp ce T_b, T_p şi T^0 se referă la temperatura blocului calorimetric, la cea a probei şi respectiv a substanţei de referinţă (adesea admisă egală cu a blocului calorimetric), $\mathrm{d}H$ fiind căldura procesului de transformare.

Conservarea liniei de bază (de zero) în DTA impune asigurarea condiţiilor $\rho = \rho^0$, $\lambda = \lambda^0$, $m = m^0$ şi $c_p = c_p^0$, ceea ce practic se asigură printr-o diluare înaintată a probei cu substanţă de referinţă (de obicei α-Al_2O_3).

Făcînd diferenţa celor două relaţii de bilanţ termic se obţine :

$$dH = \rho\lambda\Delta T dt + mc_p d(\Delta T) \qquad \text{(VIII.23)}$$

$\Delta T = T_p - T^0$ fiind diferenţa de temperatură între probă şi referinţă.

Integrînd această expresie între limitele începutului şi sfîrşitului vîrfului DTA, t_{T_i} şi t_{T_f}, pentru care ΔT_i şi, respectiv, ΔT_f sînt egale cu zero, se obţine expresia pentru căldura globală de reacţie ΔH,

$$\Delta H = \rho\lambda \int_{t_{T_i}}^{t_{T_f}} \Delta T dt + mc_p(\Delta T_c - \Delta T_a)$$

adică :

$$\Delta H = KA \qquad \text{(VIII.23a)}$$

A fiind aria globală a vîrfului DTA, iar K o constantă de proporţionalitate, numită şi conducţia termică a sistemului, care poate fi determinată experimental studiind în acelaşi domeniu de temperatură un proces cu efect termic cunoscut şi măsurînd aria corespunzătoare a vîrfului DTA, adică etalonînd aparatura utilizată.

Gradul infinitezimal de transformare a sistemului poate fi exprimat în funcţie de căldura de reacţie degajată prin raportul :

$$d\alpha = \frac{dH}{\Delta H} \qquad \text{(VIII.24)}$$

sau înlocuind expresiile corespunzătoare, prin relaţia :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{K\Delta T + mc_p d(\Delta T)/dt}{KA} \qquad \text{(VIII.24a)}$$

care prin integrare conduce la :

$$\alpha = \frac{\left[K\int_0^t \Delta T dt + mc_p \int_{t_{T_i}}^{t_T} \frac{d(\Delta T)}{dt} dt\right]}{KA}$$

respectiv :

$$\alpha = \frac{Ka + mc_p\Delta T}{KA} \qquad \text{(VIII.25)}$$

în care a reprezintă aria parţială a vîrfului DTA între t_{T_i} şi t_{T_t}.

Evaluarea datelor cinetice în metoda CD se simplifică substanţial deoarece în această metodă se măsoară direct viteza de evoluţie a căldurii de reacţie dH/dt care este direct proporţională cu viteza de reacţie, cele mai mari contribuţii în acest domeniu fiind aduse în lucrările lui Rogers şi colaboratori [17].

O analiză amănunțită a metodelor de evaluare a parametrilor cinetici ar depăși cu mult scopul acestei lucrări, și celor interesați în mai multe amănunte le recomandăm încă odată excelentul studiu al lui Šestak, Šavata și Wendlandt [13], iar în cele ce urmează vom prezenta pe scurt cîteva din aceste metode mai larg utilizate și, care după propria noastră experiență, pot oferi anumite informații privind cinetica degradării termice a polimerilor.

VIII.2.1. Metode diferențiale

În măsura în care se dispune de o aparatură ce înregistrează și derivata (sau diferențiala) curbei termogravimetrice (curba DTG), aceste metode de analiză pot fi recomandate deoarece ocolesc dificultățile întîmpinate la integrarea ecuației de viteză neizoterme. Dacă însă trebuie efectuată o derivare grafică manuală a curbelor termogravimetrice, atunci aceste metode nu mai pot fi recomandate ținînd seamă de imprecizia mare a procedeelor de trasare a tangentelor la curbele experimentale de conversie.

Dintre metodele diferențiale, cea mai larg răspîndită este metoda de diferențe a lui Freeman și Carroll [18], care în forma ei originală admite funcția cea mai simplă de transformare $f(\alpha)$.

Pornind de la relația (VIII.18), în forma ei diferențială, se obține făcînd diferențele între cîte două citiri succesive expresia :

$$\Delta \log \frac{d\alpha}{dT} = n\Delta \log(1-\alpha) - \frac{E}{2{,}3\,R}\,\Delta(T)^{-1} \qquad \text{(VIII.26)}$$

care presupune tacit că este neglijabilă variația vitezei de încălzire în probă, datorită efectului termic al reacției. De asemenea, metoda admite constanta factorului preexponențial, A, din ecuația lui Arrhenius, care în cazul reacțiilor eterogene totuși este discutabilă. Însă ambele efecte pot fi neglijate dacă diferențele se fac între puncte suficient de apropiate.

După cum au arătat Flynn și Wall [12], această expresie poate fi rearanjată în două moduri :

$$\frac{\Delta \log d\alpha/dT}{\Delta \log(1-\alpha)} = n - \frac{E}{2{,}3\,R}\,\frac{\Delta(T)^{-1}}{\Delta \log(1-\alpha)} \qquad \text{(VIII.27)}$$

sau :

$$\frac{\Delta \log d\alpha/dT}{\Delta(T)^{-1}} = n\left[\frac{\Delta \log(1-\alpha)}{\Delta(T)^{-1}}\right] - \frac{E}{2{,}3\,R} \qquad \text{(VIII.28)}$$

prima formă fiind cea originală propusă de Freeman și Carroll și mai des utilizată.

Scanned with OKEN Scanner

În termeni termogravimetrici, relaţia (VIII.27) se prezintă sub forma :

$$\frac{\Delta \log dw_T/dT}{\Delta \log w_r} = n - \frac{E}{2{,}3\,R}\,\frac{\Delta(T)^{-1}}{\Delta \log w_r} \qquad \text{(VIII.27a)}$$

unde $w_r = w_\infty - w_T$, în timp ce în DTA aceeaşi relaţie se prezintă după cum urmează :

$$\frac{\Delta \log\left(mc_p \dfrac{d\Delta T}{dt} + K\Delta T\right)}{\Delta \log[K(A-a) - mc_p\Delta T]} = n - \frac{E}{2{,}3\,R}\,\frac{\Delta(T)^{-1}}{\Delta \log[K(A-a) - mc_p\Delta T]}$$

sau dacă se pot neglija termenii în $mc_p\,\Delta T$ sub forma [19] :

$$\frac{\Delta \log \Delta T}{\Delta \log(A-a)} = n - \frac{E}{2{,}3\,R}\,\frac{\Delta(T)^{-1}}{\Delta \log(A-a)} \qquad \text{(VIII.27b)}$$

Trebuie însă subliniat că în cazul degradării polimerilor metoda Freeman-Carroll conduce doar la mărimi cinetice dependente de condiţiile de lucru (mărimea probei, viteza de încălzire) şi după cum se vede în figura VIII.8, care se referă la degradarea termică a unei probe de PMMA-anionic ($\bar{M}_n$ = 47 000) se manifestă o puternică influenţă a vitezei de încălzire, ceea ce se explică tocmai prin caracterul de reacţie în lanţ a procesului de degradare respectiv. Cu cît este mai mică viteza de încălzire, cu atît se va manifesta mai puternic influenţa procesului de iniţiere şi, corespunzător, va fi mai mare contribuţia energiei de activare a iniţierii la energia de activare globală a procesului [20].

Ţinîndu-se seama de dependenţa parametrilor cinetici de condiţiile de lucru se poate recomanda o extrapolare a acestor valori pentru condiţii

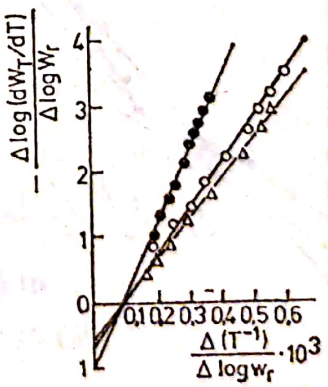


Fig. VIII.8. — Reprezentarea Freeman-Carroll pentru evaluarea parametrilor cinetici. PMMA-anionic ($\bar{M}_n$ = 47 000) 20 mg, degradare în aer, viteze de încălzire : ● —4,6 ; ○—12,4 ; △—20°/min [21].

de zero. Problema care se ridică însă, în general, este găsirea şi a unei semnificaţii fizice a mărimilor cinetice astfel determinate.

Faptul că există o influenţă a vitezei de încălzire asupra parametrilor cinetici se poate desprinde din multe lucrări publicate, chiar dacă autorii acestor lucrări nu au insistat asupra acestui aspect al problemei sau, ceea

ce s-a întîmplat cel mai frecvent, au mediat valorile respective. Spre exemplificare, se prezintă în tabelul VIII.1 datele desprinse dintr-o lucrare a lui Friedman [22] privind degradarea termogravimetrică a unor rășini fenolice.

Dar nu întotdeauna calculele cinetice efectuate după metoda Freeman-Carroll conduc la rezultate univoce, iar pentru exemplificare se prezintă în figura VIII.9 rezultatele obținute pentru degradarea termo-

TABELUL VIII.1

Parametri cinetici calculați după metode diferite pentru degradarea unor rășini fenolice

Viteză de încălzire (°C/min)	E (kJ · mol^{-1})		
	Analiză cinetică	Grafic tip Arrhenius	Metoda Friedman
0,8	12 valori variind	192	196,6
1,7	între 209 și 301	230	276
3		242	293
6		213	234
Media :	240,6	230	251

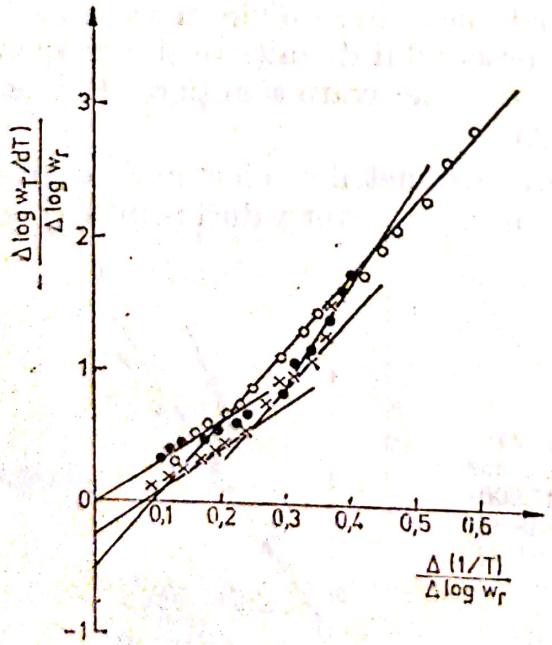


Fig. VIII.9. — Diagramă Freeman-Carroll pentru PS-anionic ($\overline{M}_n$ = 52 000) 20 mg, degradare în aer, viteze de încălzire : × — 4,8 ; O — 12,4 ; ● — 20°/min.

gravimetrică a unei probe de PS-anionic ($\overline{M}_n$ = 52 000) și care confirmă tocmai natura și mai complexă a acestui proces de degradare în comparație cu degradarea probei de PMMA și variația mărimilor cinetice în timpul procesului datorită modificării mecanismului de reacție, sau desfășurării unor reacții paralele.

Şi mai dificilă se prezintă situaţia în cazul unei probe de PE-liniar ($\overline{M}_n = 18\,310$), după cum se vede în figura VIII.10, iar în figura VIII.10a se arată că şi din alte lucrări privind degradarea polimerilor se pot desprinde concluzii similare [24].

În literatură se întîlnesc, pe lîngă metoda Freeman-Carroll, cele mai diverse propuneri de utilizare a ecuaţiei diferenţiale:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT)(1-\alpha)^n \qquad \text{(VIII.18a)}$$

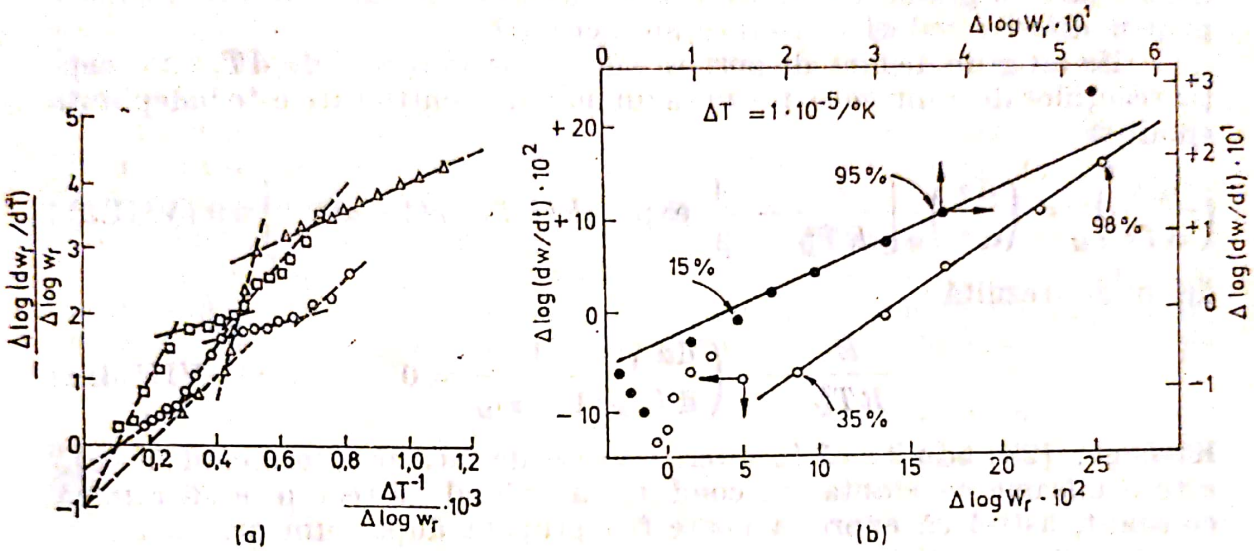


Fig. VIII. 10.a. — Diagrama Freeman-Carroll pentru degradarea termică în aer a unei probe de PE-liniar ($\overline{M}_n = 18\,310$). Viteza de încălzire: □ — 4,8; ○ — 12,4; △ — 20°/min. b — Diagrama Freeman-Carroll pentru degradarea în vid a unor probe de polimeri. ● — PS($\overline{M}_w = 360\,000$); ○ — PE($\overline{M}_v = 20\,190$); viteza de încălzire 5°/min. Cifrele de pe curbe indică domeniile de transformare pentru care s-au considerat valabili parametrii cinetici evaluaţi.

în vederea evaluării parametrilor cinetici ai proceselor de transformare termică în condiţii termic-dinamice. Dintre cele mai interesante amintim următoarele: metoda lui Anderson [25] care propune utilizarea a trei viteze de încălzire, β_i, diferite şi calcularea din ecuaţiile corespunzătoare a parametrilor cinetici pentru grade de transformare constante. O cale de rezolvare similară sugerează şi Chatterjee [26], care în loc de viteze de încălzire diferite propune să se pornească de la cantităţi iniţiale diferite de probă, ajungîndu-se în acest caz după Flynn-Wall [12] la ecuaţia de lucru:

$$\frac{\Delta \ln(d\alpha/dt)}{\Delta(T)^{-1}} = \frac{E}{R} = \frac{\Delta \ln \Delta f(\alpha)}{\Delta \ln (T)^{-1}} \qquad \text{(VIII.29)}$$

(pentru $W = \text{const.}$) (pentru $dW/dt = \text{const.}$)

Friedman [22] utilizează nemijlocit relaţia (VIII.18 a), reprezentînd grafic $\log (d\alpha/dT)$ în funcţie de $(T)^{-1}$ pentru valori constante ale gradului de transformare, o metodă mult folosită în calcule cinetice din date termogravimetrice.

Interesantă pare de asemenea propunerea lui Carroll şi Manche [27] de a aplica viteze de încălzire diferite şi de a utiliza pentru valori

constante ale lui α următoarea expresie pentru evaluarea energiei de activare:

$$\ln[\beta(d\alpha/dT)] = \ln[A \cdot g(\alpha)] - \frac{E}{RT} \qquad \text{(VIII.30)}$$

Avantajul acestei metode de lucru, după autori, ar consta în aceea că nu necesită neapărat cunoașterea formei funcției $g(\alpha)$. Bineînțeles această afirmație este numai atunci valabilă cînd o modificare a vitezei de încălzire nu afectează mecanismul de reacție și deci nici funcția $g(\alpha)$. Utilitatea practică a metodei constă în aceea că se evidențiază și o variație a energiei de activare cu gradul de transformare, deoarece calculele pot fi efectuate pentru diferite valori constante ale acestuia.

Un alt grup de metode pornește de la observația că $d\alpha/dT$, cu excepția reacțiilor de ordin zero, prezintă un maxim, pentru care este îndeplinită condiția:

$$\left(\frac{d^2\alpha}{dT^2}\right)_M = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_M \left[\frac{E}{RT_M^2} - \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT_M)\, n(1-\alpha)_M^{n-1}\right] \equiv 0 \qquad \text{(VIII.31)}$$

de unde rezultă:

$$\frac{E}{RT_M^2} - n\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_M \frac{1}{(1-\alpha)_M} = 0 \qquad \text{(VIII.31a)}$$

Kissinger [28] admite că la diferite viteze de încălzire, termenul $(1-\alpha)_M$ este o mărime constantă, cu condiția ca ordinul de reacție n să rămînă constant, astfel că expresia poate fi regrupată după cum urmează:

$$\log \frac{\beta}{T_M^2} = -\frac{E}{2{,}3\,R}(T_M)^{-1} \qquad \text{(VIII.32)}$$

La degradarea polimerilor, condiția de viteză maximă sugerează totodată și îndeplinirea condiției de concentrație cvasistaționară a radicalilor (VIII.6), astfel că metoda de calcul propusă de Kissinger va conduce la parametrii cinetici comparabili cu cei obținuți în condiții izoterme, după cum s-a arătat încă cu ocazia studiului dehidroclorurării termogravimetrice a PVC-ului [29] și al degradării termogravimetrice a α-celulozelor [30].

Subliniem că aceeași expresie (VIII.32) a fost recomandată de Kissinger și pentru interpretarea cinetică a datelor DTA, iar pentru evaluarea ordinului de reacție, autorul a propus o relație bazată pe forma vîrfului DTA.

Ținîndu-se însă seama de faptul că metoda lui Kissinger admite n constant, ea nu poate fi aplicată pentru calculul mărimilor cinetice decît în cazul cînd nu se schimbă mecanismul în timpul procesului de degradare.

Din relația (VIII.31a) rezultă următoarea interdependență între ordinul de reacție și energia de activare:

$$E = n\,\frac{RT_M^2(d\alpha/dT)_M}{(1-\alpha)_M} \qquad \text{(VIII.33)}$$

care stă la baza cîtorva metode de evaluare a parametrilor cinetici din date de viteză maximă, dintre care amintim pe cele propuse de Fouss și Sayler [31] și de Papkov și Slonimskii [32].

În realitate condiţia de maxim de viteză oferă doar valori pentru raportul E/n:

$$\frac{E}{n} = \frac{RT_M^2(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)_M}{(1-\alpha)_M} \qquad \text{(VIII.33a)}$$

iar diferitele metode de calcul propuse în literatură diferă tocmai prin procedeele propuse pentru separarea celor doi parametri cinetici.

De asemenea, amintim aici că toate metodele de calcul bazate pe condiţie de maxim de viteză şi în special metoda lui Kissinger se recomandă şi pentru evaluarea parametrilor cinetici nu numai din datele DTA, ci şi din datele obţinute din măsurători de termovolummetrie (curbe EGA), la care se înregistrează diferenţele de presiune creată de substanţele volatile degajate în timpul procesului de degradare termică în vid în condiţii dinamice.

Cum această diferenţă de presiune depinde însă şi de condiţiile de lucru (presiunea sistemului, mărimea probei şi natura produşilor volatili degajaţi) şi întrucît indicaţiile vacummetrelor nu sînt liniare, evaluarea gradului de transformare din aceste date impune utilizarea unor procedee de etalonare după cum subliniază Cameron şi Fortune [12], şi numai în cazul cînd se admite că gradul maxim de transformare nu depinde de viteza de încălzire se pot aplica nemijlocit metodele de calcul bazate pe relaţia (VIII.33).

Indiferent de metoda de calcul utilizată, rezultatele obţinute vor avea însă o semnificaţie cinetică numai în cazul cînd nu se schimbă etapa determinantă de viteză sau mecanismul de reacţie (adică în cazul proceselor simple), astfel că orice studiu de cinetică termogravimetrică impune mai întîi verificarea acestei condiţii, putîndu-se recomanda, în general, urmărirea în acest scop a variaţiei parametrior cinetici în timpul procesului de analiză termică, adică stabilirea dependenţei acestor mărimi de condiţiile de lucru (mărimea probei, atmosferă de lucru, viteză de încălzire ş.a.) şi de gradul de transformare. Întotdeauna cînd se manifestă o astfel de dependenţă, datele cinetice obţinute trebuie analizate cu mare atenţie şi, în general, vor avea o semnificaţie doar restrînsă pentru condiţiile de lucru respective. Menţionăm că în unele situaţii, prin extrapolare se pot obţine în acest caz mărimi cinetice specifice procesului respectiv. Ţinîndu-se seama, că în cazul proceselor eterogene în general, şi al proceselor de degradare termică a polimerilor în special, este puţin probabil să nu intervină o modificare a etapei determinante de viteză sau a mecanismului de reacţie. Ţinînd seama de problema nestaţionarităţii proceselor complexe, nu este surprinzătoare discrepanţa observată între valorile parametrilor cinetici raportaţi de diferiţi autori pentru acelaşi proces de transformare chimică, şi, în general, neconcordanţa lor cu rezultatele obţinute în studii izoterme.

VIII.2.2. Metode integrale

De la început se ridică două probleme fundamentale în cazul utilizării metodelor integrale de evaluare a mărimilor cinetice din date de analiză termică, chiar dacă se admite cea mai simplă formă a integralei de compoziţie

$$F(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{\mathrm{d}\alpha}{(1-\alpha)^n}$$

Se observă că soluţia acestei integrale depinde de valoarea ordinului de reacţie, obţinîndu-se pentru :

$n = 1$

$$F(\alpha) = -\ln(1-\alpha) \qquad \text{(VIII.34)}$$

$n \neq 1$

$$F(\alpha) = \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)} \qquad \text{(VIII.34a)}$$

Întrucît ordinul de reacţie nu este cunoscut şi nici nu poate fi prevăzut, chiar şi în acest caz simplu nu se pot recomanda decît procedee de calcul prin aproximare succesivă cu utilizarea metodei celor mai mici pătrate pentru verificarea soluţiei optime.

În ceea ce priveşte integrala de temperatură :

$$I(T) = \frac{A}{\beta}\int_{T_0}^{T} \exp(-E/RT)\,\mathrm{d}T = \frac{A}{\beta}\int_{0}^{T} \exp(-E/RT)\,\mathrm{d}T$$

în care temperatura T_0 corespunzătoare începutului procesului de transformare poate fi înlocuită prin zero — ţinîndu-se seama că pînă la temperatura T_0 practic viteza de desfăşurare a procesului este neglijabilă — din punctul de vedere al matematicii actuale această integrală nu este o integrală directă. (Chiar dacă se neglijează faptul că viteza de încălzire în probă nu rămîne constantă, că mecanismul de reacţie şi etapa determinantă de viteză se pot modifica în timpul procesului, astfel ca E să prezinte o dependenţă de gradul de transformare).

Dacă la începutul studiilor cinetice neizoterme, o posibilă variaţie a energiei de activare cu gradul de transformare a fost neglijată în majoritatea lucrărilor publicate, ca de pildă în lucrarea lui MacCallum şi Tanner [33] din care s-a desprins spre exemplificare tabelul VIII.2 noi am subli-

TABELUL VIII.2

Energia de activare pentru degradarea neizotermă a poli-α metilstirenului ($\overline{M}_n$= 12 000)

Grad de transformare	E(kJ·mol^{-1})			
	Metoda Friedman		Metoda Ozawa	
0,1	230[1)]	188[2)]	—	—
0,2	196,5	175,6	—	—
0,3	179,7	179,7	—	—
0,4	188	192,3	179,7[1)]	175,5[2)]
0,5	213,2	209	183,9	183,9
0,6	213,2	196,5	192,3	183,9
0,7	209	196,5	188	183,9
0,8	200,6	183,9	188	192,3
0,9	217,4	213,2	196,5	196,5
Media :	205,6	191,4	187,7	184,4

[1)] Metodă grafică. [2)] Metoda celor mai mici pătrate.

Scanned with OKEN Scanner

niat această dependenţă încă în primul studiu publicat în 1969 cu privire la dehidroclorurarea PVC-ului în condiţii neizoterme [36].

Trebuie menţionat însă că Flynn-Wall [12] şi Ozawa [34] au prezis o modificare a energiei de activare cu gradul de transformare în cazul desfăşurării unor reacţii competitive, modalităţile de calcul cinetic fiind pe larg analizate în lucrarea menţionată a lui Flynn-Wall şi de Ozawa într-un studiu mai recent [35].

Faptul că energia de activare poate depinde de gradul de transformare nu numai în cazul desfăşurării a unor reacţii concurente, şi că este şi un fenomen caracteristic degradării polimerilor în condiţii neizoterme, pro-

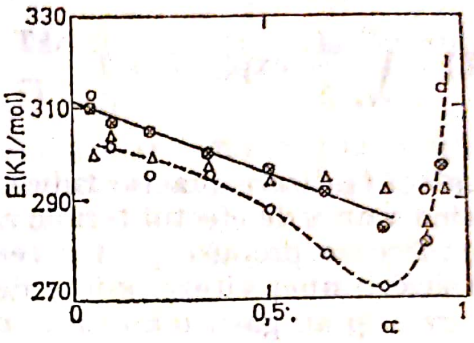


Fig. VIII.11. — Variaţia energiei de activare cu gradul de transformare în timpul procesului de degradare în vid a unei probe de 80 mg politetrafluoretilenă, calculată după metodele: o — diferenţială a lui Friedman; Δ — Reich; ⊗ — Flynn-Wall şi Ozawa.

babil legat de mecanismul particular de reacţie al acestor substanţe, a fost subliniat nu numai în primele studii ale autorilor [36], dar şi în lucrările lui Audebert şi Aubineau [37] (din care a fost preluată spre exemplificare figura VIII.11), iar în prezent este un lucru general recunoscut.

Ţinîndu-se seama de această constatare, diferitele metode integrale propuse pentru evaluarea parametrilor cinetici nu pot fi analizate în privinţa utilităţii lor decît în măsura în care permit o urmărire a influenţei gradului de transformare asupra mărimilor cinetice.

Dacă în literatura de specialitate discuţiile privind metodele integrale se concentrează în primul rînd asupra exactităţii integralei de temperatură, o analiză a aplicabilităţii acestor metode pentru evaluarea mărimilor cinetice caracteristice proceselor de degradare a polimerilor în condiţii neizoterme, trebuie să urmărească în primul rînd în ce măsură aceste metode oferă indicaţii asupra dependenţei de gradul de transformare a acestor valori, fapt subliniat şi în lucrările lui Székely şi colaboratori [38].

Prima metodă integrală mai riguroasă pentru evaluarea datelor termogravimetrice a fost propusă de Van Krevelen şi colab. [39], dezvoltată ulterior de Horowitz şi Metzger [40] care recomandă utilizarea unei temperaturi caracteristice, T_c pentru care $(1-\alpha) = 1/e$ (uneori folosindu-se şi T_M, corespunzătoare maximului de viteză) şi dezvoltarea în serie a termenului de temperatură în funcţie de noua variabilă $\theta = T - T_c$.

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_c + \theta} = \frac{1}{T_c(1 + \theta/T_c)} \cong \frac{1}{T_c} + \frac{\theta}{T_c^2} \qquad \text{(VIII.35)}$$

ajungîndu-se prin înlocuire în integrala de temperatură şi integrare, la expresia:

$$F(\alpha) = \frac{ART_c^2}{\beta E} \exp\left[-\frac{E}{RT_c}\left(1 - \frac{\theta}{T_c}\right)\right] \qquad \text{(VIII.36)}$$

care în coordonatele ln $F(\alpha) - \theta$ trebuie să conducă la o dreaptă din a cărei pantă se poate evalua energia de activare E a procesului.

Ținîndu-se seama că precizia simplificării făcută de autori impune utilizarea numai a datelor cinetice pentru un domeniu restrîns de temperatură, $0{,}9\ T_c < T < 1{,}1\ T_c$, metoda nu poate să conducă la rezultate concludente în cazul degradării polimerilor.

Lăsînd la o parte mult discutata posibilitate de utilizare a unei viteze hiperbolice de încălzire, $\frac{dT}{dt} = \beta T^2$ [41], sugerată încă de Flynn și Wall [12] și care ar conduce la o integrală directă de temperatură

$$I(T) = \int_{T_0}^{T} \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT) \frac{dT}{T^2} = \frac{AE}{\beta R}\left[-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad \text{(VIII.37)}$$

dar a cărei realizare practic ridică și așa serioase probleme, chiar dacă nu se ține seama de efectul termic al procesului de degradare, dintre soluțiile numeroase propuse pentru rezolvarea integralei de temperatură în cazul folosirii unei viteze liniare de încălzire, două au stîrnit un interes mai mare și și-au găsit o aplicație mai largă în literatură.

Este vorba de așa-numita metodă Coats-Redfern [42] care face uz de o dezvoltare în serie pentru aproximarea integralei de temperatură, propusă încă în lucrarea lui Murry și White [43] și de metodele bazate pe funcția $P(x)$, dezvoltată de Akahira [44] și pe larg analizată de Doyle [45], Vallet [46], Šavata [47], Zsako [48] și Gyulai și Greenhow [49].

Înlocuind în integrala de temperatură $u = E/RT$ și $du = -\frac{E}{RT^2}dT$ și utilizînd primii doi termeni din seria de aproximare asimptotică

$$\int \exp(-u) \cdot u^{-b}\, du \cong u^{1-b} \exp(-u) \sum_{n=0}^{i} \frac{(-1)^n (b)^n}{u^{n+1}} \quad \text{(VIII.38)}$$

adică:

$$I(T) = -\frac{A}{\beta}\frac{RT^2}{E}\left[\frac{E}{RT}\left\{\frac{-1}{E/RT} + \frac{2}{(E/RT)^2} + \dots\right\}\right] \exp(-E/RT)$$

Coats și Redfern propun soluția aproximativă:

$$I(T) \cong \frac{A}{\beta} T^2 \frac{R}{E}\left[1 - \frac{2RT}{E}\right] \exp(-E/RT) \quad \text{(VIII.39)}$$

Gorbachev [50], arată, fără a prezenta algoritmul integralei, că mai corectă ar fi soluția:

$$I(T) \cong \frac{A}{\beta} T^2 \frac{R}{E + 2RT} \exp(-E/RT) \quad \text{(VIII.39a)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Ţinînd seama de soluţia integralei de temperatură propusă, Coats şi Redfern recomandă utilizarea următoarei expresii pentru evaluarea parametrilor cinetici din date de analiză termică:

$$\log \frac{F(\alpha)}{T^2} = \log \left[\frac{A}{\beta} \frac{R}{E} \left\{ 1 - \frac{2RT}{E} \right\} \right] - \frac{E}{2{,}3\,R} (T)^{-1} \qquad \text{(VIII.39b)}$$

Prin urmare la alegerea corectă a ordinului de reacţie o reprezentare grafică a datelor în coordonatele $\log (F(\alpha)/T^2)$ în funcţie de $(T)^{-1}$ ar trebui să conducă la o dreaptă cu condiţia însă ca procesul de transformare să fie simplu. Ţinînd seama de dependenţa de temperatură a factorului: $\frac{A}{\beta} \frac{R}{E} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right]$, relaţia (VIII. 39 b), în general, nu se va aplica decît pentru domenii restrînse de transformare.

Presupunînd că orice reacţie chimică se comportă la grade mici de transformare ($\alpha \to 0$) ca o reacţie de ordin zero, autorii [51] sugerează şi reprezentarea simplă $F(\alpha)/T^2$ în funcţie de $(T)^{-1}$ pentru evaluarea energiei de activare, iar Šestak, Šavata şi Wendlandt [13] subliniază că această simplificare este valabilă doar pentru grade de transformare mici $\alpha < 0{,}1$.

Introducînd variabila $x = (-E/RT)$, integrala de temperatură se poate prezenta sub forma:

$$I(T) = \frac{A}{\beta} \frac{E}{R} \left\{ \frac{\exp(x)}{x} + \int_{-\infty}^{x} \frac{\exp(x)}{x} \, dx \right\} = \frac{A}{\beta} \frac{E}{R} \, p(x) \qquad \text{(VIII.40)}$$

valoarea integralei exponenţiale fiind tabelată de diverşi autori pentru diferite domenii de precizie şi limite ale valorii x [44—49, 52].

Pentru valori ale lui x cuprinse între $-20 \geqslant x \geqslant -60$ funcţia $p(x)$ poate fi aproximată, după Doyle [53], cu o precizie de $\pm 3\,\%$ cu expresia:

$$\log p(x) \cong -2{,}315 + 0{,}457x \qquad \text{(VIII.41)}$$

Ţinîndu-se seama că la majoritatea proceselor de degradare termică este îndeplinită condiţia de aproximare propusă de Doyle, soluţia integralei de temperatură devine:

$$\log I(T) = \log \frac{AE}{\beta R} - 2{,}315 - 0{,}457 \frac{E}{RT} \qquad \text{(VIII.42)}$$

rezultînd ecuaţia de lucru:

$$\log F(\alpha) = \log \frac{AE}{R} - \log \beta - 2{,}315 - 0{,}457 \frac{E}{R} (T)^{-1} \qquad \text{(VIII.43)}$$

care arată că reprezentarea expresiei $\log F(\alpha)$ în funcţie de $(T)^{-1}$ conduce la o dreaptă din a cărei pantă se poate evalua energia de activare a procesului.

Scanned with OKEN Scanner

La o comparare a celor două soluţii aproximative propuse de Coats-Redfern şi respectiv de Doyle, se poate desprinde şi precizia lor relativă, ţinîndu-se seamă că reprezentarea grafică în funcţie de $(T)^{-1}$ în primul caz a expresiei $\log \frac{F(\alpha)}{T^2}$, iar în al doilea caz a lui $\log F(\alpha)$, ar trebui că conducă la drepte cu practic aceeaşi pantă, întrucît valoarea raportului $\frac{1}{2,3} \sim$ $\sim 0,457$. Ţinîndu-se însă seama că în condiţii neizoterme domeniul de temperatură în care se desfăşoară un proces de transformare chimică variază în limite destul de largi (de ordinul zecilor şi chiar sutelor de grade) este puţin probabil ca influenţa factorului T^2 din relaţia lui Coats-Redfern să nu se manifeste asupra valorii energiei de activare calculate.

Prin aceasta se explică şi diferitele recomandări întîlnite în literatură de a utiliza pentru calcule soluţia exactă a integralei $p(x)$, tabelată pentru diferite domenii de precizie.

Suplimentar, necunoaşterea ordinului de reacţie implică întotdeauna procedeele de aproximare succesivă, de liniarizare a datelor experimentale, considerîndu-se, în general, ca soluţie corectă, acea soluţie pentru care metoda celor mai mici pătrate conduce la abaterile cele mai mici de la liniaritate, în coordonatele corespunzătoare funcţiei de lucru utilizate pentru interpretarea cinetică a datelor.

Dar indiferent de precizia soluţiei utilizate pentru integrala de temperatură, aşa după cum subliniază mai ales în studii mai recente numeroşi autori, metodele propuse nu pot fi folosite decît pentru evaluarea mărimilor cinetice ale proceselor chimice simple, la care energia de activare şi ordinul de reacţie rămîn constante de-a lungul întregului proces, ceea ce este, după cum s-a mai subliniat, puţin probabil în cazul degradării neizoterme a polimerilor.

Din această cauză trebuie acordată o atenţie deosebită metodelor integrale care permit urmărirea dependenţei energiei de activare a procesului de gradul de transformare. Una din primele metode propuse în acest sens aparţine lui Reich şi Levi [54]. Autorii sugerează mai întîi utilizarea a două viteze de încălzire diferite şi evaluarea energiei de activare pentru grade de transformare identice din expresia :

$$E = \frac{2,3\, R \log \left[\frac{\beta_1}{\beta_2} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^2 \right]}{(T_1)^{-1} - (T_2)^{-1}} \qquad \text{(VIII.44)}$$

care rezultă nemijlocit din soluţia lui Horowitz şi Metzger a integralei de temperatură (VIII.36) dacă se admite că raportul $(T_{c.1})/(T_{c.2}) = T_1/T_2$.

Reich şi Levi propun de asemenea şi o metodă grafică de evaluare directă a suprafeţei de sub porţiunea iniţială a curbelor termogravimetrice şi evaluarea energiei de activare din expresia :

$$E = \frac{\ln \left(\frac{S_{1+2}}{S_1} \right)}{R[(T_1)^{-1} - (T_{1+2})^{-1}]} \qquad \text{(VIII.45)}$$

unde S_1 şi S_{1+2} se referă la suprafeţele de sub curbele termogravimetrice evaluate pentru cîte două grade de transformare consecutive. Atît Flynn şi Wall [13], cît şi Doyle [53] au subliniat însă exactitatea destul de relativă a ambelor relaţii propuse de Reich şi Levi, mai ales că în deducerea expresiei (VIII.45) se neglijează influenţa ordinului de reacţie asupra formei curbelor termogravimetrice, astfel că ea va fi valabilă numai pentru grade mici de transformare, cînd însă precizia măsurării suprafeţelor este foarte mică.

Probabil cea mai utilă metodă pentru interpretarea cinetică a datelor termoanalitice obţinute la studiul unor procese complexe a fost propusă independent de Flynn şi Wall [55] şi de Ozawa [34]. Expresia dedusă rezultă pornind de la soluţia lui Doyle (VIII.43) aplicată unor grade de transformare identice pentru diferite viteze de încălzire

$$-\frac{\mathrm{d}\log\beta}{\mathrm{d}(T)^{-1}} \cong 0{,}457\,\frac{E}{R} \qquad \text{(VIII.46)}$$

Aşa după cum au arătat autorii, în cazul unor reacţii chimice simple, reprezentarea grafică a temperaturilor corespunzătoare aceloraşi grade de transformare, dar citite la viteze de înălzire diferite va conduce la o familie de drepte paralele, din ale căror pante se poate evalua energia de activare a procesului (fig. VIII.12). Din această figură rezultă totodată că deplasarea spre temperaturi mai înalte a domeniului de degradare cu creşterea vitezei de încălzire va fi cu atît mai pronunţată cu cît energia de activare a procesului este mai mică. Se găseşte astfel o explicaţie pentru această deplasare observată experimental şi menţionată ca atare încă în lucrarea

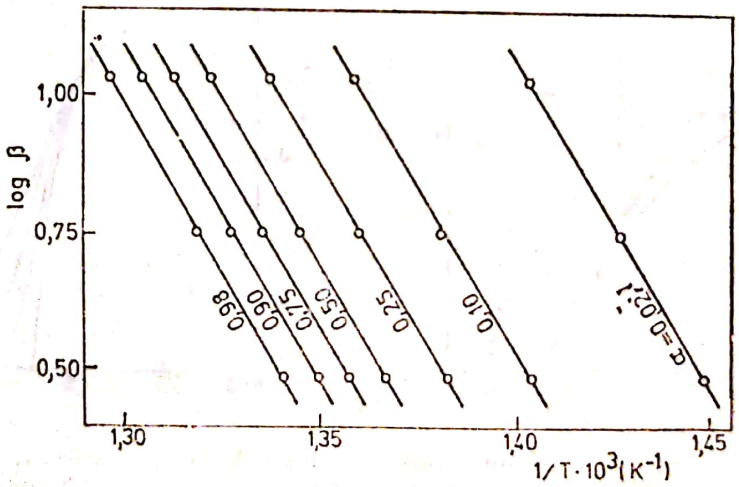


Fig. VIII.12. — Reprezentarea Flynn-Wall pentru evaluarea parametrilor cinetici la grade constante de transformare (indicate pe figură) şi viteze diferite de încălzire pentru un proces ipotetic caracterizat de $A = 10^{15}\ s^{-1}$ şi $E = 250$ kJ/mol. (Vitezele de încălzire considerate : 3, 6 şi 12°/min).

lui Duwal [56] şi ilustrată în figura VIII. 13 pentru un proces simplu la care nu variază energia de activare în timpul degradării.

Efectul complex al mărimilor cinetice asupra curbelor termogravimetrice în cazul unor reacţii simple este ilustrat în figura VIII.14, din

care se poate desprinde că domeniul de temperatură corespunzător procesului de degradare este cu atît mai întins cu cît energia de activare a procesului este mai mică. Prin urmare „rapiditatea" procesului de degradare în condiţii neizoterme este legată de efectul termic al reacţiei şi nu de timp şi spre deosebire de procesele izoterme, o viteză de degradare mai mare sugerează o energie de activare mai ridicată şi nu un proces chimic mai rapid. Acest aspect este de obicei neglijat în discuţiile privind stabilitatea termică a compuşilor analizaţi în condiţii neizoterme.

Aceste concluzii totuşi nu sînt sigure deoarece panta curbelor termogravimetrice depinde suplimentar şi de ordinul de reacţie aşa cum se observă în figura VIII.15, viteza de degradare fiind cu atît mai mare, cu cît ordinul reacţiei este mai mic.

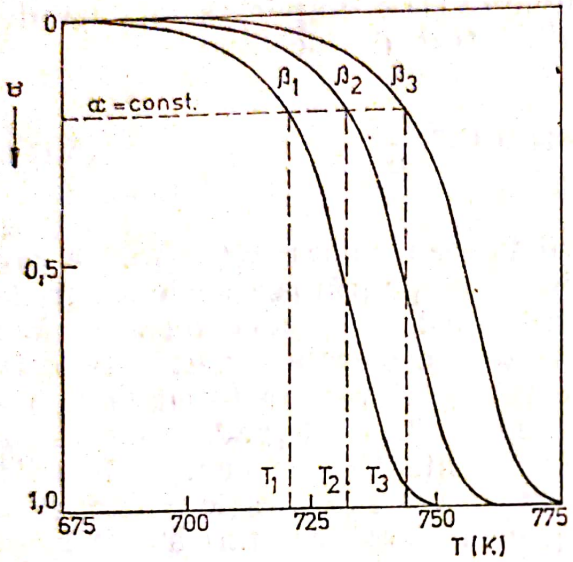


Fig. VIII.13 — Efectul vitezei de încălzire (3, 6 şi 12°/min) asupra domeniului de degradare termică în cazul procesului ipotetic simplu considerat în fig. VIII.12.

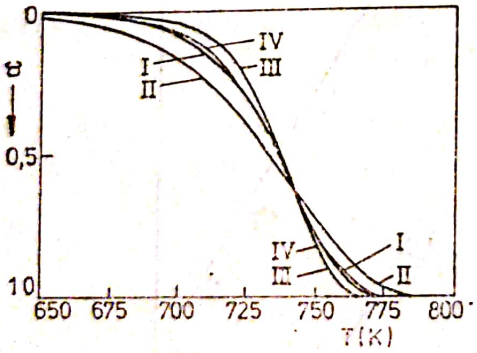


Fig. VIII.14 — Efectul parametrilor cinetici la ordin de reacţie constant ($n = 1$) asupra domeniului de degradare termogravimetrică în cazul unor procese simple. I. $E = 250$ kJ/mol, $A/\beta = 10^{16}$/°K; II. $E = 167$, $A/\beta = 9{,}675 \cdot 10^{9}$; III. $E = 334$, $A/\beta = 9{,}318 \cdot 10^{21}$; IV. $E = 250$, $A/\beta = 1{,}374 \cdot 10^{13}$.

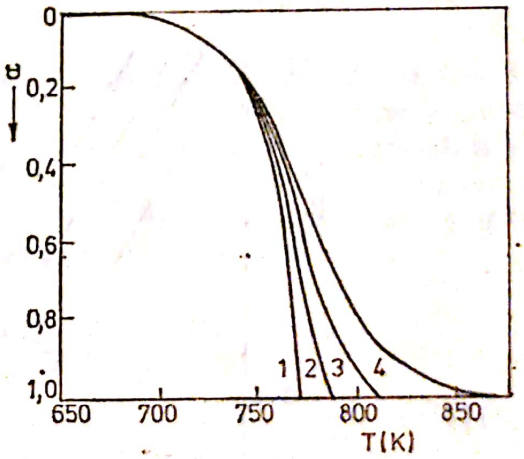


Fig. VIII.15. — Efectul ordinului de reacţie asupra domeniului de degradare în cazul unui proces simplu. $E = 250$ kJ/mol; $A = 10^{16}$; $n = 0(1)$, 0,6 (2), 1,2(3) şi 2(4).

După cum s-a mai subliniat, autorii metodei discută şi posibilitatea utilizării procedeului lor pentru deducerea parametrilor cinetici în cazul

unor reacţii concurente [12, 35], dar ei nu exploatează toate posibilităţile metodei.

În primul rînd în cazul proceselor de depolimerizare, aşa după cum se vede în figura VIII. 16, energiile de activare a reacţiei în condiţii nestaţionare scad cu creşterea gradului de transformare, spre deosebire de procesele concurente unde se observă o mărire a acestui parametru cinetic cu înaintarea procesului, după cum reiese din figura VIII.17 şi din tabelul

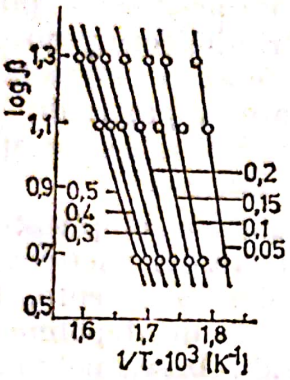


Fig. VIII.16.— Diagrama Flynn-Wall, Ozawa pentru degradarea în aer a unei probe de 20 mg PMMA-anionic. Cifrele de pe figură indică gradele de transformare constante la diferite viteze de încălzire (exprimate în °/min).

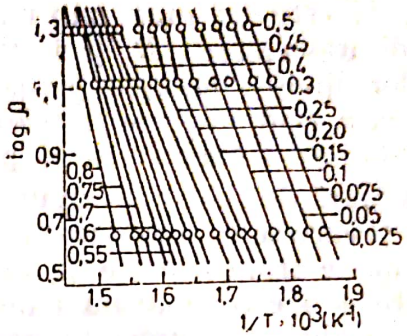


Fig. VIII.17. — Diagrama Flynn-Wall, Ozawa pentru degradarea în aer a unei probe de 20 mg PS-anionic.

VIII.3, ultimul preluat din lucrarea citată a lui Ozawa [35]. Figura VIII.17 se referă la degradarea neizotermă a unei probe de PS-anionic ($\overline{M}_n = 52\ 000$) [21] şi cu toate că există încă discuţii în privinţa mecanismului de degradare termică a polistirenului, se întîlnesc totuşi şi păreri că au loc două reacţii paralele [58], iar rezultatele din figură par să confirme această părere, cel puţin în ceea ce priveşte degradarea PS-anionic [57].

TABELUL VIII.3

Examinarea a două reacţii paralele ipotetice în condiţii neizoterme, caracterizate de următorii parametri cinetici : 1. $A=2.10^{11}$ s^{-1}, $E=167{,}2$ kJ.mol^{-1} ; 2. $A=10^{19}$ s^{-1}, $E=250$ kJ. mol^{-1}

Grad de transformare	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	0,9
E, după Ozawa (kJ·mol^{-1})	104,8	200,6	205,5	209,4	214,4	218	221,6
Viteza de încălzire (°C/min)		0,25	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0
E, după Freeman-Carroll (kJ/mol)		192,3	199	203,1	210,3	217,2	221,6

Scăderea energiei de activare cu gradul de transformare în cazul reacţiilor de depolimerizare se poate explica tocmai prin nestaţionaritatea procesului în condiţii neizoterme. Datorită creşterii temperaturii în timpul degradării se micşorează continuu ponderea energiei de activare a proce-

sului de inițiere, pînă cînd la viteza maximă a procesului este îndeplinită ipoteza de staționaritate, procesul fiind caracterizat de energia globală de activare, dată de relația (VIII.5), în cazul cînd terminarea procesului este pătratică :

$$E = \frac{1}{2} I + D - \frac{1}{2} T$$

Ținîndu-se seama de faptul că energia de activare a procesului de inițiere, I, este cu mult mai mare decît mărimile corespunzătoare proceselor de descreștere, D, și de terminare, T (care se referă la reacții ale radicalilor liberi), energia globală de activare a procesului neizoterm, determinată experimental va scade continuu cu înaintarea reacției pornind de la valoarea I caracteristică procesului de inițiere.

În afară de cele două tipuri de procese chimice complicate analizate mai sus și care se caracterizează fie printr-o creștere a energiei de activare cu gradul de transformare ca în cazul reacțiilor concurente, fie printr-o micșorare a acestei mărimi cinetice, la reacțiile de depolimerizare este posibilă și obținerea unor diagrame Flynn-Wall, Ozawa neliniare de tipul celei prezentate în fig. VIII. 18, care se referă la degradarea neizotermă a unei probe de PE-liniară [6] (linear Polyethylene SRM 1475, $\bar{M}_n$ = 18 310).

O astfel de comportare este probabil tipică pentru procesele de degradare la care intervine o modificare a mecanismului de reacție sau a etapei determinante de viteză. Această afirmație se bazează pe observația că o diagramă Flynn-Wall, Ozawa similară se obține și pentru degradarea neizotermă a complexului $NiCl_2$ (β-picolină)$_4$, după cum se vede în figura

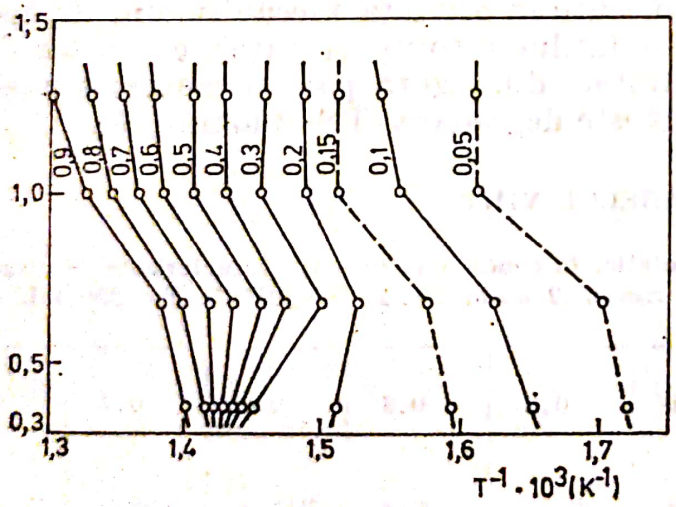


Fig. VIII.18. — Diagrama Flynn-Wall, Ozawa pentru degradarea în aer a unei probe de 20 mg PE-liniară.

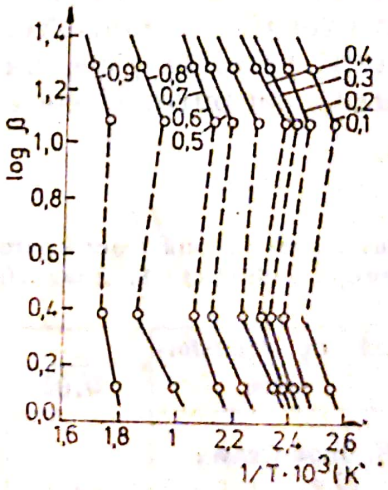


Fig. VIII.19. — Diagrama Flynn-Wall, Ozawa pentru degradarea unei probe de $NiCl_2$ (β-picolină)$_4$.

VIII.19, și în cazul căreia s-a demonstrat prin analiza produșilor intermediari că mecanismul de reacție se schimbă dacă se trece de la viteze mici la viteze mari de încălzire [59].

Dependența energiei de activare de gradul de transformare, după cum se observă și din figurile VIII.16 și VIII.17, este însoțită, la modificarea vitezei de încălzire, pe lîngă deplasarea tipică a domeniului de degra-

dare (amintită mai sus) şi de o modificare a lărgimii intervalului de temperatură în care are loc procesul respectiv. În cazul particular al reacţiei de depolimerizare, creşterea vitezei de încălzire provoacă o lărgire a domeniului de temperatură corespunzător procesului neizoterm, adică o aparentă scădere a coeficientului termic al reacţiei.

Dar o modificare a coeficientului de temperatură al unei reacţii chimice înseamnă totodată şi o variaţie a energiei ei de activare, fapt care se poate demonstra făcînd apel la aceeaşi soluţie a ecuaţiei cinetice propusă de Doyle şi utilizată şi de Flynn-Wall şi Ozawa pentru fundamentarea metodelor lor de calcul.

$$\log F(\alpha) \cong \log \frac{AE}{R} - \log \beta - 2{,}315 - 0{,}457 \frac{E}{R} (T)^{-1}$$

Considerînd două domenii de transformare succesive la aceeaşi viteză de încălzire, se obţine prin scădere:

$$[\Delta \log F(\alpha)]_\beta = \left[\Delta \left(-0{,}457 \frac{E}{R} (T)^{-1}\right)\right]_\beta \qquad \text{(VIII.46a)}$$

întrucît o posibilă variaţie a lui E din termenul logaritmic este în acest caz neglijabilă.

Referindu-ne acum la acelaşi domeniu de transformare, dar la două viteze diferite de încălzire, adică considerînd:

$$[\Delta \log F(\alpha)]_{\beta_1} = [\Delta \log F(\alpha)]_{\beta_2}$$

atunci în baza expresiei (VIII.42) trebuie să fie îndeplinită şi egalitatea:

$$[\Delta(ET^{-1})]_{\beta_1} = [\Delta(ET^{-1})]_{\beta_2} \qquad \text{(VIII.47)}$$

Dacă aşa după cum s-a arătat se modifică energia de activare cu gradul de transformare, atunci se modifică cu variaţia vitezei de încălzire şi lărgimea domeniului de temperatură corespunzător procesului de degradare, adică vom avea $\Delta(T)_{\beta_1}^{-1} \neq \Delta(T)_{\beta_2}^{-1}$ şi ţinînd seama de egalitatea (VIII.47) rezultă şi $E_{\beta_1} \neq E_{\beta_2}$.

Prin urmare, atunci cînd datorită complexităţii procesului de degradare în condiţii neizoterme intervine o variaţie a energiei de activare, cu gradul de transformare, se va observa întotdeauna şi o variaţie a energiei de activare cu viteza de încălzire, aşa cum se vede şi din datele redate în figurile VIII.20 şi VIII.21, şi care se referă la aceleaşi procese de degradare neizotermă.

Faptul că au fost obţinute practic aceleaşi mărimi cinetice indiferent de mărimea probei folosite (cantitatea acestora variind între 5—80 mg) şi de atmosfera în care a avut loc degradarea (fig. VIII.21), a sugerat că explicaţia pentru această variaţie a energiei de activare cu viteza de încălzire (respectiv gradul de transformare) nu trebuie căutată într-o influenţă a unor factori fizici (difuzia, transmisia căldurii etc.), ci numai în mecanismul reacţiei complexe de degradare a polimerilor în condiţii neizoterme.

După cum se observă din figurile VIII.22 și VIII.23 energiile de activare extrapolate pot sau nu să depindă de masa molară a polimerilor și presupunîndu-se că această dependență poate fi corelată cu interdependența dintre viteza inițială și masa molară pe larg analizată de Boyd [8, 60] se pot formula unele concluzii privind mecanismul de degradare termică a polimerilor. Astfel, o creștere a energiei de activare cu masa

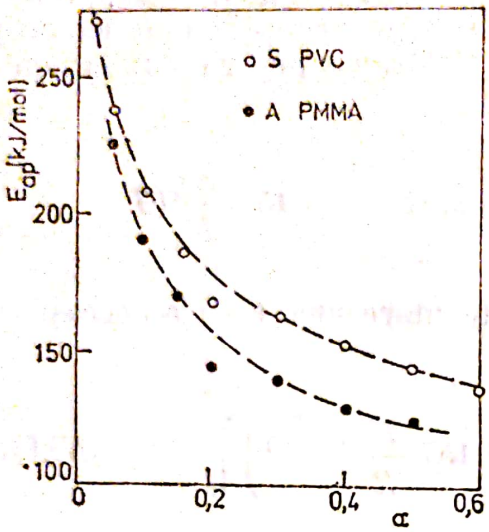


Fig. VIII.20. — Dependența de gradul de transformare a energiei aparente de activare (calculată după Flynn-Wall Ozawa) a procesului de degradare în condiții neizoterme a PMMA-anionic și PVC-suspensie „Geon".

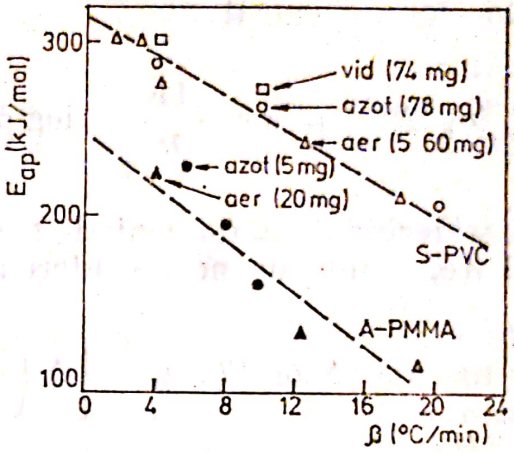


Fig. VIII.21. — Dependența de viteza de încălzire a energiei aparente de activare (calculată după Freeman-Carroll) a procesului de degradare a PMMA-anionic și PVC-suspensie „Geon". Indicațiile de pe figură arată condițiile de lucru utilizate.

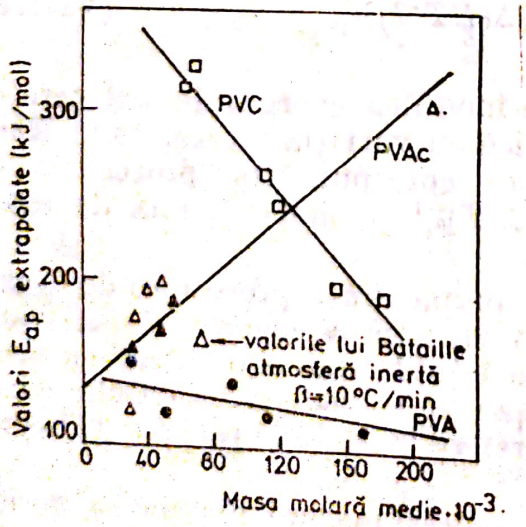


Fig. VIII.22. — Dependența de masa molară medie a energiei aparente de activare extrapolate pentru procesul de eliminare de molecule mici pentru polimerii PVC-suspensie, PVAc-suspensie și PVA [61]. Pentru PVAc au fost incluse și valorile lui Bataille [62].

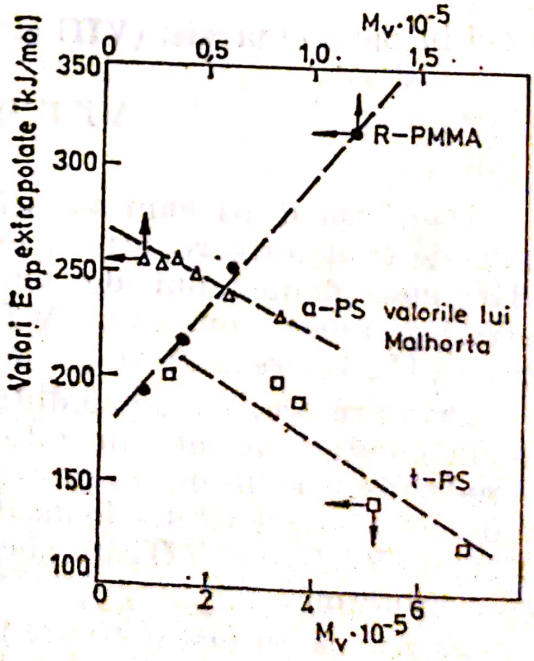


Fig. VIII.23. — Dependența de masa molară medie a energiei aparente de activare extrapolate pentru procesul de degradare a polimerilor PMMA-radicalic și PS-termic. Sînt incluse și valorile lui Malhorta [64] pentru PS-anionic.

molară ar indica o iniţiere de la capătul lanţului macromolecular şi lanţ cinetic de descreştere scurt, în timp ce o scădere a acestei mărimi sugerează iniţierea statistică şi lanţ cinetic de descreştere lung. După cum se observă din figurile arătate mai sus, primul mecanism pare să fie tipic pentru degradarea neizotermă a PMMA-radicalic şi PVAc, în timp ce al doilea mecanism se întîlneşte la PVC-suspensie şi PS-termic sau anionic. Trebuie menţionat însă că în cazul ultimului polimer au fost observate şi alte interdependenţe decît cea ilustrată în figura VIII. 23 [63].

O ultimă metodă care merită să fie subliniată în acest cadru şi care a fost elaborată în mod special pentru diferenţierea proceselor neizoterme complexe, a fost recomandată de Lengyel şi Szekely [38]. Este vorba de o metodă derivativă-diferenţială, care face apel la derivata curbei DTG, autorii sugerînd utilizarea unui calculator în acest scop pentru a mări precizia determinărilor. Prin aceasta, metoda propusă totuşi nu este general accesibilă, şi nici nu reuşeşte să învingă dificultăţile inerente metodelor diferenţiale simple [65].

Pornind de la expresia (VIII.13), scrisă sub forma :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E/RT)\,(1-\alpha)^n \qquad \text{(VIII.13b)}$$

şi derivînd în raport cu timpul, rezultă relaţia :

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{d\alpha}{dt}\left(\frac{E}{RT^2} + \frac{n}{(1-\alpha)}\frac{d\alpha}{dt}\right) \qquad \text{(VIII.48)}$$

Înlocuind în această expresie funcţiile

$$\frac{d^2\alpha/dt^2}{d\alpha/dt}\,T^2 \equiv I \quad \text{şi} \quad \frac{d\alpha/dt}{(1-\alpha)}\,T^2 \equiv K$$

rezultă :

$$I = \frac{E}{R}\,\beta + nK \qquad \text{(VIII.49)}$$

sau regrupînd :

$$\frac{IR}{\beta} \equiv J = E + Ln \qquad \text{(VIII.50)}$$

în care coordonata $L = K \cdot \frac{R}{\beta}$.

Autorii demonstrează că în cazul proceselor neizoterme simple, la care nu se modifică mecanismul de reacţie sau etapa determinantă de viteză, datele experimentale conduc în coordonatele $I-K$ sau $J-L$ la drepte, din a căror pantă şi ordonată la origine se pot evalua ordinul de reacţie şi, respectiv, energia de activare a procesului, în timp ce rezultatele referitoare la procese de transformare complicate nu ascultă de această legi-

Scanned with OKEN Scanner

tate simplă, aşa după cum se observă din figurile VIII.24 şi VIII.25, în care sînt analizate procese de degradare concurente ipotetice.

În încheiere dorim să subliniem că orice studiu cinetic al degradării termice a polimerilor bazat pe datele metodelor termic-dinamice reclamă o deosebită atenţie şi mult discernămînt. În orice caz studii de acest gen

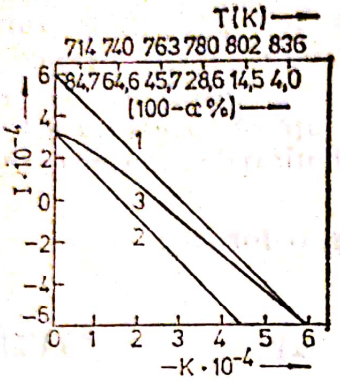


Fig. VIII.24. — Diagrama *I-K* pentru următoarele procese ipotetice de degradare neizotermă: *1.* $A = 8{,}5.10^{15}\ s^{-1}$ $E = 250$ kJ/mol, $n = 2$. *2.* $A = 1{,}6.10^{7} s^{-1}$, $E = 125$ kJ/mol, $n = 2$. *3.* Procesele 1 şi 2 competitive.

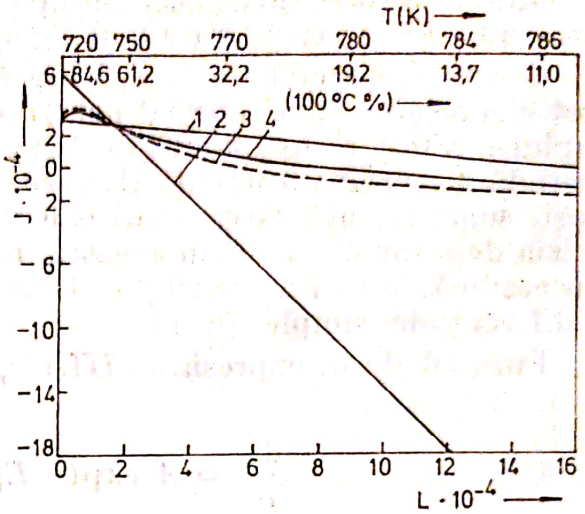


Fig. VIII.25. — Diagrama *J-L* pentru următoarele procese ipotetice de degradare neizotermă: *1.* $A = 8{,}3.10^{6} s^{-1}$, $E = 125$ kJ/mol, $n = 0{,}2$. *2.* $A = 8{,}5.10^{15} s^{-1}$, $E = 250$ kJ/mol, $n = 2$. *3.* Procesele 1 şi 2 competitive, $\beta = 2°$min. *4.* idem, $\beta = 1°$/min.

bazate pe o singură curbă termoanalitică nu pot avea nici o importanţă, iar mărimile cinetice evaluate au o semnificaţie restrînsă, legată de condiţiile de lucru utilizate şi în nici un caz nu pot fi folosite pentru caracterizarea procesului de degradare termică propriu-zis.

BIBLIOGRAFIE

1. G.G. Harrisson, „The Theory of Solid Phase — Kinetics", în „Comprehensive Chemical Kinetics", de C. H. Bamford şi C.T.H. Tipper, vol. II, cap. V, Elsevier, Amsterdam, 1969.
2. D.P. Garn, *C.R.C. Critical Rev. Anal. Chem.*, 65—111 (1972).
3. A.Cs. Biro, Teză de doctorat, Iaşi, 1979.
4. N. Grassie, N.W. Melwille, *Proc. Roy. Soc.*, **A-190**, 1(1949); S. Straus, S.L. Madorsky, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **50**, 165 (1953); J.R. MacCallum, *Makromol. Chem.*, **83**, 137 (1965); A. Bralow, R. S. Lehrle, J. C. Robb, D. Sunderland, *Polymer*, **8**, 537 (1967); H. H. G. Jellinek, Ming Dean Luh, *Makromol. Chem.* **115**,89(1968).
5. S. L. Madorsky, „Thermal Degradation of Organic Polymers", Intersci. Publ. New York, 1964.
6. N. Hurduc, C. Vasile, A. Cs. Biro, şi colab., Lucrare prezentată la I-ul Simpozion româno-american, „Unsolved problems of ionic and graft-polymerization", 21—25 sept. 1976 Iaşi.

7. R. Simha, *J. Polymer Sci.*, **5**, 615 (1950); **6**, 39 (1951); *J. Phys. Chem.*, **56**, 707 (1952); *J. Chem. Phys.*, **29**, 894 (1958).
8. R. H. Boyd, *J. Chem. Phys.*, **31**, 321 (1959); *J. Polymer Sci.*, **49**, 81 (1961).
9. N. N. Semenov, „Tepnîe reaktii", Gos. Him. Izd., Moskva, 1934.
10. V. N. Kondratiev, „Kinetika himiceskih gazovih reaktii", Izd. Akad. Nauk SSSR, Moskva, 1958, cap. IX.
11. J. Šestak, G. Berggren, *Thermochim. Acta*, **3**, 1 (1971).
12. J. H. Flynn, L. A. Wall, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 70A, 487 (1966); J. Norwisz, N. Hajduk, *J. Therm. Anal.*, **13**, 223 (1978); G. G. Cameron, J. D. Fortune, *Europ. Polymer J.*, **4**, 333 (1968).
13. J. Šestak, V. Šavata, W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta*, **7**, 333, 556 (1973).
14. K. Akita, M. Kasa, *J. Phys. Chem.*, **72**, 906 (1968).
15. K. Traore, *J. Therm. Anal.*, **4**, 19, 123, 135 (1972).
16. J. H. Borchardt, F. J. Daniels, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 41 (1957).
17 R. N. Rogers, E. H. Harris, *Analyt. Chem.*, **38**, 412 (1966); R. N. Rogers L. C. Smith, *Analyt. Chem.*, 39, 1024 (1967); *Thermochim. Acta*, **1**, 1 (1970).
18. E. S. Freeman, B. Carroll, *J. Phy. Chem.*, **62**, 314 (1958); **73**, 751 (1969).
19. D. Fătu, *J. Therm. Anal.*, **1**, 285 (1969).
20. I. A. Schneider, *Wissensch. z. Techn. Hochsch. Chem.*, Leuna-Merseburg, **15**, 61 (1972).
21. I. A. Schneider, N. Hurduc, *Makromol. Chem.*, **178**, 547 (1977).
22. H. L. Friedman, *J. Polymer Sci.*, **C-6**, 183 (1964).
23. C. Vasile, E. M. Călugăru, S. Bodonea, *J. Polymer Sci.*, **A-1**, (sub tipar).
24. D. A. Anderson, E. S. Freeman, *J. Polymer Sci.*, **54**, 253 (1961).
25. H. C. Anderson, *J. Polymer Sci.*, **6**, 175 (1963).
26. P. K. Chatterjee, *J. Polymer Sci.*, **A-3**, 4253 (1965).
27. B. Carroll, E. Manche, *Thermochim. Acta*, **3**, 449 (1972).
28. H. E. Kissinger, *Analyt. Chem.*, **29**, 1702 (1959).
29. * * * *Makromol. Chem.*, **108**, 182 (1967).
30. Cr. Simionescu şi colab., *Cellulose Chem. Technol.*, **2**, 569 (1968).
31. R. M. Fouss, I. O. Sayler, H. S. Wilson, *J. Polymer Sci.*, **A-2**, 3147 (1964).
32. V. S. Papkov, G. L. Slonimskii, *Vysokomol. Soedn.*, **8**, 80 (1966).
33. J. R. MacCallum, J. Tanner, *Europ. Polymer J.*, **6**, 907 (1970).
34. T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1881 (1965).
35. T. Ozawa, *J. Therm. Anal.*, **7**, 601 (1975).
36. I. A. Schneider, C. Vasile, D. Furnică, A. Onu, *Makromol. Chem.*, **117**, 41 (1969).
37. R. Audebert, C. Aubineau, *Europ. Polymer J.*, **6**, 965 (1970); *J. Chimie Phys.*, **66**, 414 (1969).
38. T. Szèkely, „A kémia ujabb eredményei". Akad. Kiadó, Budapest, 1973, vol. 12, p. 139—218; B. Lengyel, T. Szèkely, *Monatsh. Chem.*, **103**, 24 (1972); *Acta Chem. Acad. Sci. Hung.*, **74**, 253 (1972).
39. D. W. Van Krevelen, C. Van Beerden, F. J. Hutjens, *Fuel*, **30**, 253 (1951).
40. H. H. Horowitz, G. Metzger, *Analyt. Chem.*, **35**, 1464 (1963).
41. J. Szako, *J. Therm. Anal.*, **2**, 141 (1970); J. Simon, E. Debroczeny, *J. Therm. Anal.*, **3**, 301 (1971); D. Fătu, E. Segal, *Rev. Roumaine Chim.*, **16**, 343 (1971).
42. A. W. Coats, J. P. Redfern, *Nature*, **201**, 68 (1964).
43. P. Murry, J. White, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **54**, 204 (1955).
44. T. Akahira, *Sci. Pap. Ind. Phys. Chem. Res. Tokyo*, **9**, 165 (1928).
45. C. D. Doyle, *J. Appl. Polymer Sci.*, **5**, 285 (1965).
46. P. Vallet, *C.r. Acad. Sci. Paris*, **249**, 823 (1959); **273**, 185 (1971); **275**, 245 (1972).
47. V. Šavata, *Silikaty*, **5**, 68 (1961).
48. J. Zsako, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2406 (1968).

Scanned with OKEN Scanner

49. G. Gyulai, E. J. Greenhow, *Thermochim. Acta*, **6**, 239 (1973); *J. Therm. Anal.*, **6**, 279 (1974).
50. V. M. Gorbachev, *J. Therm. Anal.*, **8**, 349 (1975).
51. A. W. Coats, J. P. Redfern, *Polymer Letters*, **3**, 917 (1965).
52. O. Schlömmlich, „Vorlesungen über höhere Analysis", vol. II, Braunschweig, 1874, p. 269; S. Oberländer, „Tabellen von Expund Integralfunktionen zur Thermodynamik und Gaskinetik", Akademie-Verlag, Berlin, 1959.
53. C. D. Doyle, *J. Appl. Polymer Sci.*, **6**, 639 (1962); *Makromol. Chem.*, **80**, 220 (1964).
54. L. Reich, D. W. Levi, *Makromol. Chem.*, **66**, 102 (1963); *Polymer Letters*, **2**, 621 (1964).
55. J. H. Flynn, L. A. Wall, *Polymer Letters*, **3**, 323 (1966).
56. C. Duval, „Inorganic Thermogravimetric Analysis", ed. 2, Elsevier, Amsterdam, 1963, p. 133.
57. C. N. Caşcaval, C. Vasile, I. A. Schneider, *Makromol. Chem.*, **131**, 55 (1970).
58. C. G. Cameron, J. R. MacCallum, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **C-1**, 327 (1967).
59. E. Segal şi colab., *Z. Phys. Chem.*, **237**, 80 (1968); *J. Therm. Anal.*, **6**, 17 (1974).
60. R. H. Boyd, teză de doctorat, comunicare personală.
61. M. Popa şi colab., *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, **10**, 3679 (1972).
62. P. Bataille, B. T. Van, *J. Therm. Anal.*, **8**. 141 (1975).
63. B. V. Kokta, J. L. Valada, W. N. Martin, *J. Appl. Polymer Sci.*, **17**, 1 (1973); J. M Funt, J. H. Magill, *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, **12**, 267 (1974).
64. S. L. Malhorta, J. Hesse, L. P. Blanchard, *Polymer*, **16**, 81 (1975).
65. J. Behnisch, E. Schaaf, H. Zimmerman, *J. Therm. Anal.*, **13**, 117, 129 (1978).

Capitolul IX

FOLOSIREA METODELOR TERMICE PENTRU STUDIUL AMESTECURILOR DE POLIMERI

IX.1. Introducere

Literatura publicată în domeniul amestecurilor de polimeri cuprinde un număr mare de lucrări care încearcă să sistematizeze rezultatele obţinute în eforturile de a prepara şi caracteriza astfel de sisteme macromoleculare [1—9].

Utilizarea metodelor fizico-chimice pentru analiza acestor amestecuri evidenţiază formarea unor sisteme termodinamic instabile, a căror durată de viaţă este legată în primul rînd de viteza de difuzie a formaţiunilor supramoleculare şi de forţele de interacţiune la nivelul suprafeţelor de separare, iar în prezent există suficiente date care să confirme că în urma amestecării polimerilor se formează preferenţial structuri supramoleculare separate ale componenţilor.

Pentru aceste amestecuri, care datorită forţelor de interacţiune prezintă abateri ale proprietăţilor de la legile aditivităţii, s-a propus utilizarea termenului de *compatibilitate de exploatare tehnologică sau de stabilitate cinetică* [10—12].

Din punct de vedere termodinamic, noţiunea de compatibilitate implică omogenizarea la nivelul molecular, dar în cazul polimerilor, datorită mărimii particulelor, comparabilă cu a celor coloidale, aceasta nu poate constitui decît un caz limită.

Consideraţiile teoretice şi rezultatele experimentale demonstrează că în cazul polimerilor „incompatibilitatea este o lege generală, iar compatibilitatea o excepţie" [13, 14].

Prin urmare, toate amestecurile de polimeri prezintă o structură bifazică, eterogenă şi de aceea termenul de „compatibilitate" poate fi cel mai bine corelat cu un anumit *grad de omogenitate* (sau de dispersie) măsurat şi exprimat de obicei prin mărimea şi dimensiunile fazei disperse. Cu cît mărimea particulelor dispersate în faza continuă este mai mică, cu atît va fi mai mare „compatibilitatea" componenţilor [15].

Studiul amestecurilor de polimeri, în strînsă legătură cu structura şi suprastructura acestora, se îndreaptă în ultimul timp tot mai mult spre caracterizarea modului în care se realizează adeziunea dintre faze şi a suprafeţelor de separare între faze [16, 17].

Studiul fenomenelor la nivelul suprafeţelor de separare arată că [18] dimensiunea acestora joacă un rol important, fiind strîns legată de apariţia unor forţe de interacţiune interfazice. Modificarea distanţei dintre particulele din stratul de tranziţie conduce la apariţia unei microeterogenităţi de structură, această microeterogenitate la nivel supramolecular

Scanned with OKEN Scanner

fiind determinată de diferențele dintre modul de impachetare a structurilor supramoleculare în stratul superficial, comparativ cu restul sistemului.

Deoarece gradul de amestecare al componenților depinde de istoria probei, determinarea fineței fazei disperse este funcție de metoda aplicată pentru studiul „compatibilității", iar ca exemplu în acest sens se poate cita sistemul format din PS și poli(2,6-dimetil-fenilen-oxid). Astfel Stoelting [19] folosind metoda DSC pune în evidență o singură valoare pentru temperatura de tranziție sticloasă, rezultat confirmat și de Schultz [20], care folosește metoda de analiză termooptică, și de Prest și Porter [21], pe baza unor experimente reologice. Măsurătorile mecano-dinamice și de relaxare dielectrică [22] arată însă că sistemul este incompatibil, fiind format din două faze distincte care conțin fiecare cu preponderență unul din cei doi componenți ai amestecului.

Astfel, se impune neapărat o discuție comparativă a rezultatelor obținute cu diferite metode de investigație și corelarea acestora cu studiul morfologiei amestecului.

Cu toate că pentru studiul amestecurilor de polimeri au fost recomandate cele mai diverse metode de investigație, atenția va fi concentrată în primul rînd asupra metodelor de analiză termică.

IX.2. Metode calorimetrice (DTA și CD)

Primele studii DTA au arătat că în cazul amestecurilor de polimeri „compatibili" [23—25] apar efecte termice caracteristice formării unei noi faze.

Pe lîngă temperaturile de topire, pentru caracterizarea amestecurilor au fost utilizate atît temperaturile de vitrifiere (T_g), cît și efectele termice corespunzătoare transformărilor în fază solidă.

Studiile de analiză termică au arătat că valorile temperaturilor menționate corespund celor ale componenților, în cazul sistemelor incompatibile, în timp ce amestecurile compatibile prezintă valori intermediare, care variază cu compoziția amestecului, iar măsurarea efectelor termice oferă posibilitatea determinării gradului de solubilitate reciprocă a componenților [26, 27].

Spre exemplificare, s-au prezentat în figura IX.1 curbele DTA ale amestecurilor formate din PVC și cauciucul copolimer (B—AN), care reprezintă o serie de efecte endo- și exoterme, caracteristice temperaturilor de tranziție respective.

Se observă că curbele DTA ale amestecurilor arată, pe lîngă efectele termice caracteristice componenților (PVC — curba *15* și copolimer B—AN — curba *1*), o serie de efecte termice suplimentare care sugerează formarea unei noi faze în sistem.

Ansamblul acestor date, verificate și prin aplicarea altor metode de investigație cum sînt: microscopie, dilatometrie, studiul proprietăților fizico-mecanice, au condus la concluzia că PVC-ul poate forma cu polimerul (B—AN)) sisteme mono- sau bifazice în funcție de raportul de amestecare și modul de preparare a probelor [28].

Totuși, există încă discuții în legătură cu rapoartele optime de amestecare [29, 30].

Scanned with OKEN Scanner

Date mai recente privitoare la comportarea sistemului PVC — copolimer (B—AN) [31] indică o creştere a compatibilităţii odată cu mărirea conţinutului de acrilonitril din copolimer (21,7 ; 29,6 şi 41, 6% acrilonitril).

Prin analiza termică diferenţială, alături de microscopia electronică şi determinările termomecanice, au fost stabilite limitele de compatibi-

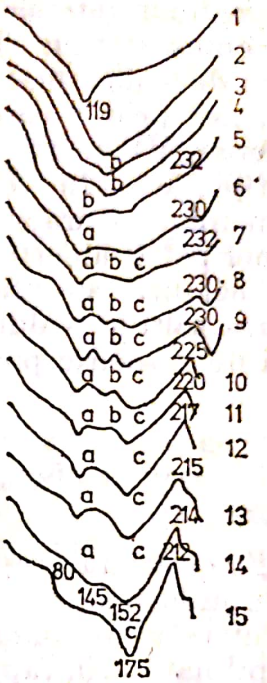


Fig. IX.1.—Curbele DTA ale amestecurilor cauciuc (B — AN)/PVC pentru conţinuturi procentuale diferite de PVC: *1*—0 ; *2*—1 ; *3*—3 ; *4*—5 ; *5*—10 ; *6*—20 ; *7*—30 ; *8*—50 ; *10*—60 ; *11*—70 ; *12*—80 ; *13*—90 ; *14*—95 ; *15*—100. Sînt indicate temperaturile caracteristice.

litate în sistemul PVC/PMMA şi anume : pentru amestecuri ce conţin pînă la 2% PVC sau 5% PMMA [32].

Metoda DTA a mai fost aplicată şi în vederea aprecierii comportării PMMA-ului în decursul termodistrucţiei în prezenţa PVC, iar vîrfurile suplimentare care apar la 250° în curba DTA a amestecului, comparativ cu PMMA pur, au fost atribuite reacţiei de dehidroclorurare a PVC, deplasarea acestora spre temperaturi mai ridicate confirmînd o termostabilitate mai ridicată a amestecurilor datorită formării ciclurilor anhidridice [33].

Datele analizei termice diferenţiale pot fi utilizate în vederea stabilirii „compatibilităţii" şi în baza cunoaşterii căldurilor reacţiilor de descompunere [34].

Metoda DSC fiind sensibilă la mişcarea fragmentelor de catenă (unităţilor structurale), permite punerea în evidenţă a amestecării la nivel segmental [35], iar în cazul sistemelor formate din mai multe faze, metoda DSC permite evidenţierea componentului minor [36]. Prezenţa fazelor este caracterizată prin valorile temperaturilor de tranziţie sticloasă sau ale capacităţilor calorice respective, iar pentru sistemele separate în fază se obţin tot atîtea valori pentru temperatura de tranziţie [37—39] sau pentru capacitatea calorică [40 — 42], cîte faze sînt prezente în sistemul respectiv.

Astfel, studiile DSC, efectuate de Elmqwist şi Svanson asupra compatibilităţii în sistemul PVC — copolimer etilenă acetat de vinil [43], aduc dovezi în favoarea prezenţei unor faze intermediare în sistem, explicată prin existenţa unor interacţiuni între componenţi şi solubilizarea parţială a acestora.

În cazul sistemului PVC/PMMA, metoda DSC a permis elucidarea tipului de interacţiuni între componenţii sistemului pe baza unor măsurători de T_g pentru amestecuri de PVC cu PMMA izotactic sau sindiotactic [44], observîndu-se cîte două valori T_g indiferent de compoziţia amestecului cu PMMA izotactic, confirmînd incompatibilitatea acestui sistem, în timp ce la amestecul PVC—PMMA sindiotactic nu se poate pune în evidenţă decît o singură valoare T_g pînă la un conţinut de 60 % PMMA.

Apariţia unor interacţiuni este favorizată de conformaţia planară a s-PMMA comparativ cu i-PMMA la care grupele esterice sînt rotite spre interior [45] devenind mai puţin accesibile.

Bair a fost primul care a utilizat rezultatele măsurătorilor de calorimetrie diferenţială pentru identificarea compoziţiei şi structurii amestecurilor de tip ABS [46—48].

În principiu, natura şi cantitatea fiecărui component dintr-un amestec de polimer pot fi identificate, cunoscîndu-se temperaturile de tranziţie şi variaţia căldurii specifice corespunzătoare acestor tranziţii.

Mărimea saltului căldurii specifice (Δc_p) caracteristic unei anumite temperaturi de tranziţie poate fi evaluată direct în baza relaţiei :

$$\Delta c_p = \frac{\Delta S_{or}}{m \cdot \beta} \qquad \text{(IX.1)}$$

în care ΔS_{or} reprezintă creşterea pe ordonată corespunzătoare tranziţiei, exprimată în milical/s., m masa probei, iar β viteza de încălzire.

Fracţiunea unui anumit component dintr-un amestec, X, poate fi atunci exprimată prin raportul dintre variaţia Δc_p, pentru acest component şi Δc_p a amestecului :

$$X_i = \frac{\Delta c_p \text{ amestec}}{\Delta c_p \text{ component pur}} \qquad \text{(IX.2)}$$

Spre exemplificare, în figura IX. 2 se prezintă comparativ variaţia căldurii specifice c_p a *trans*-1,4-polibutadienei şi a unei probe de ABS în funcţie de temperatură. Valoarea lui Δc_p pentru 200 K este reprezentată în figura IX.2 prin linia punctată. Se observă că valorile c_p şi saltul Δc_p

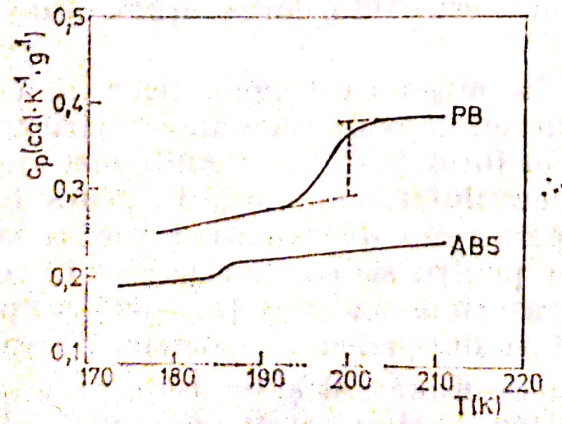


Fig. IX.2. — Capacitatea calorică a *trans*-1,4-polibutadienei şi a ABS în regiunea tranziţiei sticloase (linia punctată reprezintă domeniul în care au fost efectuate măsurătorile de Δc_p).

pentru proba ABS sînt mult mai mici şi de asemenea şi temperatura T_g este mai joasă, de 184K. Admiţîndu-se că această temperatură de tranziţie corespunde fazei formată din PB, cantitatea de PB din proba de ABS va

fi egală cu raportul dintre valorile Δc_p măsurate şi care indică că ABS conţine 13 procente în greutate PB, ceea ce este în concordanţă cu rezultatele obţinute folosind metode chimice[49].

Recent, metoda DSC a fost folosită şi pentru construirea unor diagrame de fază în coordonate T_g sau T_t ale amestecului funcţie de compoziţia sistemului [50].

IX.3. Metoda termogravimetrică

Pornind de la premisa conform căreia comportarea termogravimetrică a amestecurilor este determinată şi de interacţiunea dintre componenţii acestora, s-a propus următoarea relaţie pentru evaluarea energiei aparente de activare, E_a, a degradării amestecului în aceleaşi condiţii ca şi componenţii puri [51—54]:

$$E_a = N_1E_1 + N_2E_2 + \ldots \pm \Delta E \qquad \text{(IX.3)}$$

în care N_1, N_2...reprezintă respectiv fracţiunile componenţilor, iar E_1, E_2,... energiile de activare aparente pentru degradarea acestora. Mărimea ΔE caracterizează energia forţelor de interacţiune între componenţi şi poate constitui un criteriu pentru aprecierea gradului de compatibilitate al componenţilor amestecului.

Aplicabilitatea metodei este însă legată de condiţia ca degradarea componenţilor amestecului să aibă loc în acelaşi domeniu de temperatură.

Construirea unor diagrame în coordonate energie aparentă de activare — compoziţie, pentru prima etapă de descompunere în condiţii termogravimetrice standard, permite punerea în evidenţă a unor abateri de la aditivitate, care pot fi asociate cu existenţa unor forţe de interacţiune şi care asigură realizarea unei „pseudocompatibilităţi" a amestecului.

Corelînd datele obţinute cu rezultatele unor studii microscopice, s-a ajuns la concluzia că comportarea sistemelor diferă în funcţie de modificările de suprastructură rezultate în urma amestecării.

Acest stadiu intermediar între compatibilitatea moleculară şi incompatibilitate a fost caracterizat recent în literatură [55, 56], arătîndu-se că în funcţie de modul de preparare a amestecurilor, de natura componenţilor macromoleculari şi de raportul de amestecare, se pot deosebi:

— o pseudocompatibilitate datorită interacţiunii grupelor funcţionale, prin intermediul căreia se realizează o adeziune superficială între faze la limita lor de separare;

— o pseudocompatibilitate „tip lanţ", cînd adeziunea între faze se realizează prin apariţia unei zone de împachetări mixte (interacţiuni de tip Van der Waals) şi care se apropie cel mai mult de o compatibilitate efectivă termodinamică şi

—o pseudocompatibilitate datorată dispersiei avansate a componenţilor, sistemele fiind relativ stabile datorită viscozităţii înalte, dar în care, ca urmare a difuziei lente a componenţilor, intervine în cele din urmă separarea în fază.

Modificările energetice care însoţesc amestecarea polimerilor la formarea diferitelor tipuri de suprastructuri pot fi apreciate din valoarea abaterii ΔE a energiei aparente de activare, concluziile fiind susţinute de rezul-

tatele obţinute prin studiul altor proprietăţi ale amestecului ca de exemplu: indicii fizico-mecanici, aspect microscopic al filmelor amestecului, spectre IR etc.

Pentru ilustrarea acestor modificări energetice caracteristice, în figura IX.3 se prezintă rezultatele obţinute în cazul amestecurilor binare din sistemul PVC/PVAc sau copolimer VC-VAc (COV).

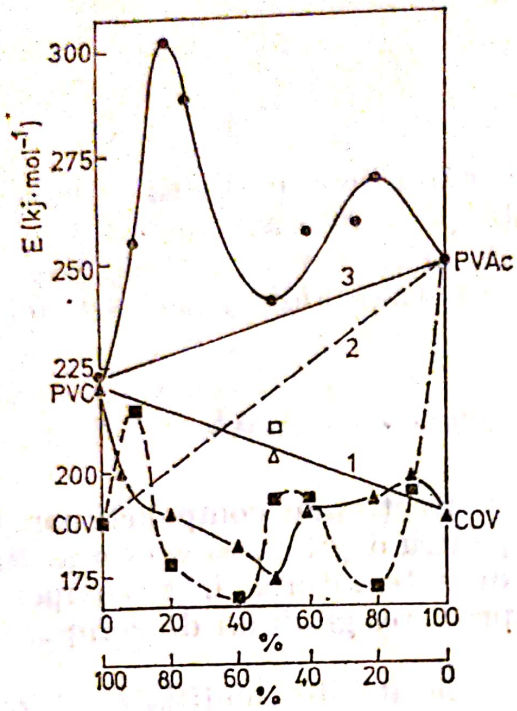


Fig. IX. 3.— Variaţia energiei aparente de activare cu compoziţia în amestecuri binare de polimeri: curba *1* — PVC/COV (▲ coprecipitat; Δ amestec fizic), curba *2*—PVAc/COV (■ coprecipitat; □ amestec mecanic) şi curba *3*-PVC/PVAc.

Se remarcă faptul, că în cazul sistemelor de o pseudocompatibilitate „tip lanţ", caracteristică amestecurilor homopolimer/copolimer, valorile energiei de activare aparente prezintă abateri negative.

Amestecurile în care se manifestă o pseudocompatibilitate datorată interacţiunii grupelor funcţionale (amestecul homopolimerilor PVC/PVAc) variaţia energiei aparente de activare cu compoziţia depinde de natura, raportul şi dispunerea grupelor funcţionale, ΔE prezentînd de data aceasta valori pozitive, care diferă de la un cuplu de polimer la altul, datorită variaţiei numărului şi intensităţii legăturilor care pot lua naştere între componenţii sistemului [57—60].

O prezentare succintă a amestecurilor de polimeri şi copolimeri studiaţi în vederea aprecierii compatibilităţii acestora este redată în tabelul IX.1.

Rezultatele pun însă în evidenţă şi o posibilă interacţiune a componenţilor „numai în timpul reacţiei termice", fenomenul fiind greu de separat de interacţiunea în fază solidă, aşa că metoda termogravimetrică singură nu conduce la rezultate concludente [34].

Metoda termogravimetrică a confirmat de asemenea şi posibilitatea „compatibilizării" prin adaos de copolimer la sistemele neomogene, formate din homopolimeri, care este în strînsă legătură cu modificarea gradului de dispersie al sistemului [34, 61, 62].

Efectul de compatibilizare sau „emulgare" al copolimerilor constă în solubilizarea selectivă şi în orientarea blocurilor sau a grefelor la suprafaţa de separare a fazelor din sistemul incompatibil, cu precădere spre faza care conţine componentul de natură chimică similară. În acest fel are loc o restrîngere a domeniilor în care poate avea loc o stratificare fazică

TABELUL IX.1

Amestecuri obținute prin precipitare sau evaporare din soluția comună, caracterizate prin proprietăți termice, fizico-mecanice și optice

Component I	Component II	Caracterizarea sistemului	Literatură
1	2	3	4
PVAc 84,95 % VAc	Acetilceluloză 55,35 % grupări acetat	Lungimea de rupere variază direct proporțional cu compoziția ; alungirea relativă se menține constantă pentru sistemele bogate în acetil-celuloză pentru ca apoi să crească brusc. Pentru toate rapoartele de amestecare, proprietățile termice sînt aditive	[51, 52]
PAN 22,32 % N_2	Acetilceluloză 55,35 % grupări acetil	Proprietățile fizico-mecanice (lungimea de rupere și alungirea relativă) sînt inferioare componenților, iar cele termice sînt inferioare celor aditive. Sistemul este caracterizat de o pseudocompatibilitate tip lanț, cu un maxim de compatibilitate la raportul 40:60	[51—54]
PAN 22,32 % N_2	PVAc 84,95 VAc	Pseudocompatibilitate datorată interacției grupelor funcționale cu un maxim de compatibilitate la raportul 50:50	[51, 52]
PVC 59,49 % Cl_2	PVAc 84,95 % VAc	Proprietățile fizico-mecanice (rezistența la rupere) sînt inferioare celor aditive ; pseudocompatibilitate datorată interacției grupelor funcționale pentru rapoartele 20:80 și 80:20 pentru care proprietățile termice sînt superioare; pentru alte rapoarte sistemul este incompatibil	[57]
PVC diferite mase molare	PVAc $M_n = 170\,000$ 100 % VAc	În funcție de masa molară a PVC, ponderea celor trei tipuri de pseudocompatibilitate variază ; la mase molare mici, ponderea pseudocompatibilității tip lanț este mai mare. Pentru raportul 20:80 — pseudocompatibilitate tip dispersie fină ; pentru 80:20 — pseudocompatibilitate datorată interacției grupelor funcționale ; la compoziții medii sistemul este incompatibil	[58]

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul IX.1 (continuare)

1	2	3	4
PVC 59,49 % Cl_2	CP (VC—VAc) 80/20	Aspect omogen, scăderea proprietăţilor termice şi fizico-mecanice este foarte mică ; sistemul este compatibil pentru toate rapoartele de amestecare	[57]
PVAc	CP(VC—VAc) 80/20	Proprietăţi termice şi fizico-mecanice inferioare ; pseudocompatibilitate tip lanţ cu două rapoarte de compatibilitate maximă 20:80 şi 80 :20 ; pentru alte rapoarte sistemul este incompatibil	[57]
CP(AN—VAc) 5 % VAc	CP(AN—VAc) 20 % VAc	Proprietăţi termice şi fizico-mecanice inferioare celor aditive cu excepţia raportului 50 :50 pentru care sistemul prezintă pseudocompatibilitate tip lanţ	[34]
CP(AN—VAc) 10 % VAc	CP(AN-αMS) 5 % αMS	Opacitate scăzută, proprietăţi termice aditive ; sistemul este incompatibil	[34]
CP(AN—VAc) 10 % VAc	CP(AN-αMS) 10 % αMS	Proprietăţi termice mult superioare celor aditive ; sistem incompatibil, are loc compatibilizare prin reacţie termică	[34]
CP(AN—VAc) 20 % VAc	CP(AN-αMS) 5 % αMS	Proprietăţi termice superioare pentru rapoartele 20 :80 şi 80 :20, pseudocompatibilitate prin reacţie termică	[34]
PVC 55,62 % Cl_2	PMMA	Proprietăţi termice superioare pentru rapoartele 10 :90 şi 80:20 ; pseudocompatibilitate datorată interacţiei grupelor funcţionale	[59]
PVAc	PMMA	Proprietăţi termice inferioare celor aditive cu o abatere maximă pentru raportul 80:20 ; pseudocompatibilitate tip lanţ. În rest sistemul este incompatibil	[59]

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul IX.1 (continuare)

1	2	3	4
PVC 4	CP(E—VAc) 45 % VAc	Proprietăţi termice superioare celor aditive pe un domeniu de compoziţie 40—60 % compatibil, pseudocompatibilitate datorată interacţiei grupelor funcţionale	[60]
PS, PI	Copolimer bloc ST/izopren	Proprietăţile termice ale amestecurilor cu aceeaşi compoziţie globală S:IP = 71:29 sînt superioare amestecului incompatibil format din cei doi homopolimeri în concordanţă cu creşterea gradului de dispersie	[61]
PS 50 *	PMMA şi copolimerii corespunzători	Copolimerul prezintă valori pentru E_a superioare amestecurilor. Amestecul obţinut prin precipitarea soluţiei comune este mai omogen	[62]

* Pentru celelalte amestecuri, domeniul de compoziţie a fost 0—100 (în procente gravimetrice).

Scanned with OKEN Scanner

a homopolimerilor incompatibili, obţinîndu-se aşa-numitele „emulsii stabile" care în realitate sînt metastabile [63—65].

Pe această cale se poate modifica structura sistemului şi prin urmare pot fi dirijate proprietăţile acestuia în vederea obţinerii unor sisteme cu caracteristici corespunzătoare cerinţelor practicii [66—90].

Studiile de microscopie au arătat că fiecărui tip de amestec îi corespunde un anumit mod de distribuţie a unui polimer în celălalt.

Astfel, în cazul sistemelor pseudocompatibile, dispersia unui polimer în altul este cu atît mai avansată, cu cît sistemul se află mai aproape de raportul optim de compatibilitate, caracterizat de valori ΔE maxime (vezi fig.IX.4). Fiind vorba de sisteme metastabile, ele evoluează mai mult sau mai puţin repede spre separarea în fază, comportare descrisă de legea aditivităţii.

Studii termogravimetrice efectuate în acest sens şi completate cu observaţii microscopice [59] au permis clasificarea amestecurilor reale de polimeri în trei categorii :

— amestecuri incompatibile, care nu prezintă proprietăţi diferite de cele cerute de legile aditivităţii şi care sînt separate în faze, chiar din momentul preparării lor ;

— amestecuri cu o pseudocompatibilitate „tip lanţ" pentru care valorile ΔE negative se micşorează cu timpul de şedere, evoluţia în timp fiind relativ rapidă. Echilibrul stabil al sistemului, caracterizat prin separarea în fază, de exemplu în cazul sistemului PVAc/PMMA, la un raport optim al componenţilor 80 :20, este atins după o perioadă de şedere de aproximativ 4 luni ;

— amestecuri cu pseudocompatibilitate datorată interacţiunii grupelor funcţionale, la care micşorările valorilor ΔE pozitive sînt mult mai lente, iar echilibrul stabil (separarea în fază) nu este atins nici după o perioadă de şedere de 11 luni (sistemul PVC/PMMA pentru rapoartele de amestecare 80 : 20 şi 10 :90).

Abaterile menţionate ale energiei aparente de activare a proceselor de degradare a amestecurilor, după cum s-a mai subliniat, pot fi atribuite şi unor interacţiuni în timpul desfăşurării proceselor de degradare.

Astfel, Blanchard şi alţii [71] au evaluat energia de activare „globală", pentru descompunerea unor amestecuri formate din PS şi polioxietilenglicol, iar în figura IX. 5 se prezintă variaţia valorilor astfel obţinute, în funcţie de gradul de transformare pentru componenţii individuali şi pentru două amestecuri.

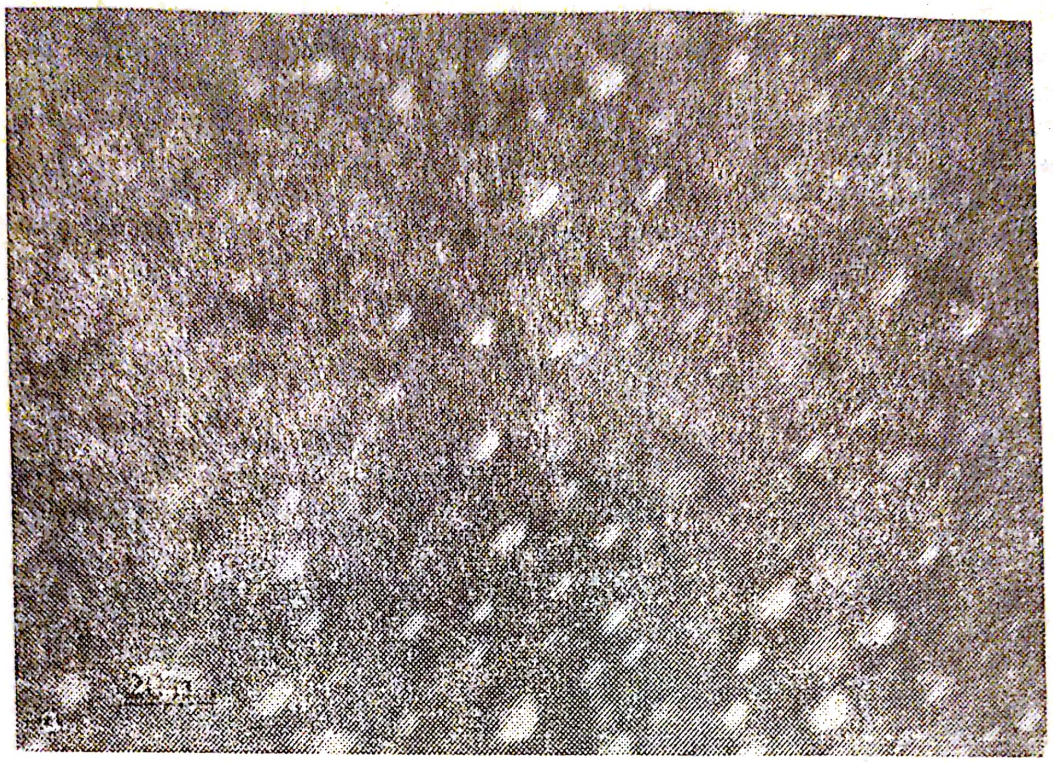
Pe baza observaţiei că energiile de activare ale amestecurilor, obţinute prin extrapolare la grad de transformare zero, au valori intermediare în raport cu cele corespunzătoare homopolimerilor, autorii sugerează prezenţa în timpul degradării a unor interacţiuni între componenţii amestecului, polioxietilenglicolul acţionînd ca iniţiator al reacţiei de depolimerizare a PS.

Interacţiuni în timpul degradării admit şi Richard şi Slater [72] în cazul descompunerii termice a unor amestecuri de PS şi P— αMS.

IX.4. Studiul amestecurilor de polimeri prin metoda EGD

Studiile experimentale au arătat că curbele EGD ale amestecurilor de polimeri sînt deosebit de sensibile la cele mai mici modificări de struc-

Scanned with OKEN Scanner



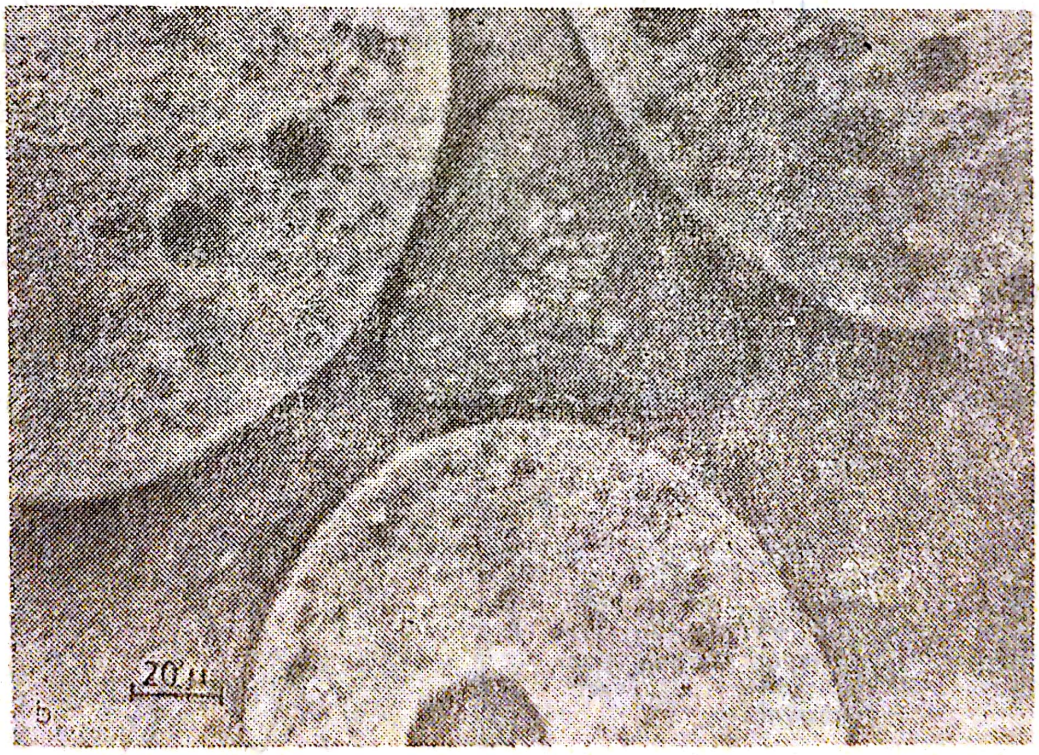


Fig. IX.4. — Aspectul microscopic al amestecului binar PVC/PVAc : a) 80 : 20 şi b) 50 :50 % în greutate.

Scanned with OKEN Scanner

tură, care la rîndul lor afectează mecanismul de degradare a componenților sistemului, astel că ele reflectă orice tip de interacțiune între componenții sistemului supus degradării.

Interacțiunile care pot lua naștere în timpul procesului de degradare a amestecurilor de polimeri, se manifestă în zona de separare a fazelor ca urmare a difuziei speciilor radicalice formate prin scindarea unuia dintre componenți, dintr-o fază în alta, iar cu cît speciile care difuzează vor fi mai mici, cu atît va fi mai mare viteza lor de difuzie.

În conformitate cu această concepție, aspectul curbelor EGD pentru amestecuri sub formă de filme este diferit de cel al probelor sub formă

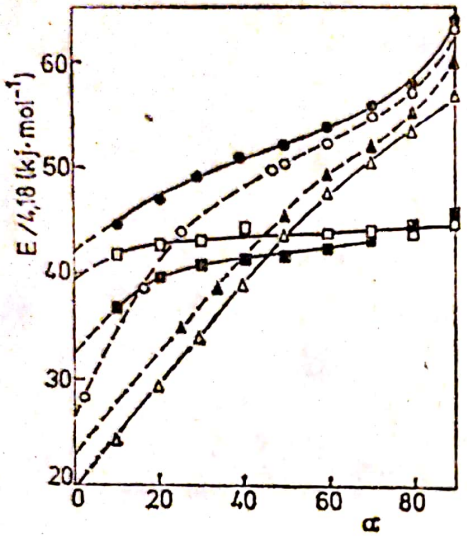


Fig IX.5. — Variația energiei de activare globală cu gradul de transformare, α, calculată din curbele de descompunere în condiții termogravimetrice dinamice: ● — PS ($\overline{M}_w$ = 860 000); Δ — POEG ($\overline{M}_w$ = 4 000); O, □ — PS/POEG (9 :1); ▲, ■ — PS/POEG (1 :1) și — — — calculată aditiv; —— experimentală.

de pulberi, deoarece ultimele prezintă o eterogenitate mult mai mare, iar forma vîrfurilor EGD va fi dependentă de grosimea filmului supus distrucției și în general cu cît filmele sînt mai subțiri, cu atît aspectul termogramelor va fi mai puțin complicat.

Experimental, s-a constatat că o modificare a vitezei de încălzire afectează mai puțin mecanismul de degradare, în schimb comportarea sistemului, în ansamblu, este influențată de raportul de amestecare și de masa molară a componenților sistemului, iar creșterea vitezei de reacție cu masa molară a polimerilor a fost explicată prin creșterea gradului de incompatibilitate dintre componenți.

În principiu metoda compară curbele EGD, obținute în aceleași condiții, ale amestecurilor cu o curbă ipotetică, aditivă calculată pe baza curbelor EGD ale componenților, iar pentru ilustrare în figura IX. 6 sînt

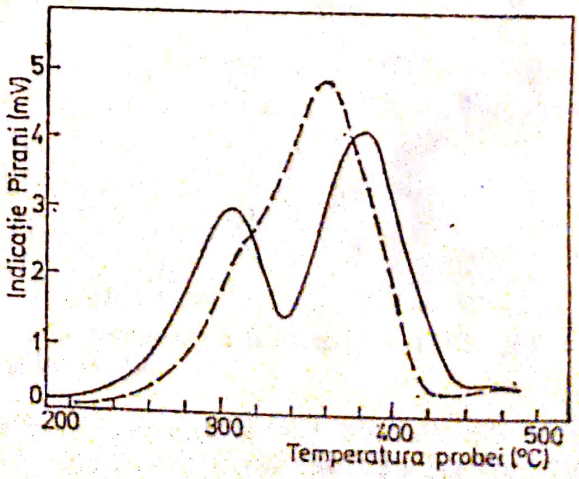


Fig. IX.6. — Curbe EGD pentru degradarea amestecului PVC Breon 113/PMMA anionic în raport 1 : 1 (în greutate): — — calculată aditiv; —— experimentală.

TABELUL IX.2

Perechea de polimeri	Solventul folosit pentru prepararea filmului	Comportarea amestecului în comparație cu proba neamestecată	Bibliografie
PVC/PMMA	Ciclohexanonă	Eliminarea inițială a monomerului metacrilat de metil are loc la temperaturi mai coborîte, dar scindarea ulterioară a catenei apare la temperaturi mai ridicate, eliminarea acidului clorhidric fiind ușor întîrziată	[73]
PVC/PS	Ciclohexanonă Tetrahidrofuran	Scindarea PS este deplasată spre temperaturi mai ridicate, eliminarea acidului clorhidric este ușor întîrziată ; copolimerul grefat prezintă comportare similară	[74, 75]
PVC/PαMS		Scindarea PαMS are loc la temperaturi mai joase	[76]
PVC/cis poliizopropilenă	Ciclohexanonă	Degajarea acidului clorhidric este ușor întîrziată	[77]
PVC/poliizopropilenă clorurată	Ciclohexanonă	Scindarea PVC are loc la temperaturi mult mai mici în prezența celui de al doilea component	[78]
PVC/PIB	Tetrahidrofuran	Eliminarea acidului clorhidric este ușor întîrziată	[77]
PVC/cis PIB	Ciclohexanonă	Eliminarea acidului clorhidric este ușor întîrziată	[77]
PVC/PMMA	Ciclohexanonă	Scindarea PMMA apare la temperaturi mai coborîte, eliminarea acidului clorhidric este ușor întîrziată	[77]
PVC/PVAc	Tetrahidrofuran	Scindarea PVAc are loc la temperaturi ceva mai coborîte, eliminarea acidului clorhidric este ușor întîrziată	[79]
PVAc/PMMA	Acetonă, benzen sau ciclohexanonă	Scindarea PMMA cu formarea monomerului MMA are loc la temperaturi mai coborîte dar scindarea ulterioară se produce la temperaturi mai ridicate. Eliminarea acidului acetic este ușor întîrziată	[80]

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul IX.2 (continuare)

Perechea de polimeri	Solventul folosit pentru prepararea filmului	Comportarea amestecului în comparaţie cu proba neamestecată	Bibliografie
PVAc/PMA	Ciclohexanonă	Scindarea PMA are loc la temperaturi mai joase	[77]
PVAc/PS	Ciclohexanonă sau toluen	Scindarea PS are loc la temperaturi mai ridicate	[77, 81]
PVAc/policlorură de viniliden		Obţinerea acidului acetic este accelerată datorită prezenţei celui de al doilea polimer	[79]
PVAc/policloropren		Nu se poate evidenţia prezenţa unor interacţiuni	[79]
PS/PMMA	Benzen	Nu se observă prezenţa interacţiunilor	[82, 83]
CP(S—MMA)-aceeaşi compoziţie totală cu amestecul		Comportarea diferă de cea a amestecului	[84, 85]
Policloropren/PMMA		Eliminarea monomerului metacrilat de metil are loc la temperaturi mai ridicate	[86]
PMMA/Poliizopren clorurat		Scindarea PMMA are loc la temperaturi mai joase	[87]
CP (acrilat de etil —etilenă) şi amestec		Copolimerul prezintă un singur vîrf EGA	[88]

Scanned with OKEN Scanner

prezentate curbele respective pentru amestecul PVC—PMMA. Compararea curbelor EGD indică modificări, atît în forma, cît şi în poziţia vîrfurilor, care sînt explicate prin apariţia unor interacţiuni în timpul degradării. Rezultatele obţinute în cazul sistemelor studiate au fost confirmate atît prin metoda termogravimetrică, cît şi prin studiile efectuate în condiţii izoterme pe filme PS, PVC şi amestec PS/PVC, 1 : 4.

Efectele similare au fost observate şi pentru alte amestecuri de polimeri şi copolimeri (tabelul IX. 2).

IX.5. Dilatometria

Întrucît metoda dilatometrică permite obţinerea unor rezultate mai sigure în privinţa temperaturii de tranziţie sticloasă decît analiza termică diferenţială, ea a fost aplicată cu succes pentru studiul compatibilităţii polimerilor.

Astfel, studiul amestecurilor de cauciucuri a demonstrat necesitatea utilizării unor componenţi cu parametri de solubilitate apropiaţi, în vederea micşorării eterogenităţii sistemelor şi obţinerii unei distribuţii optime a componenţilor ilustrată printr-o valoare unică a temperaturii de tranziţie [89].

De obicei, dependenţa de compoziţia amestecului, a valorilor temperaturilor de tranziţie determinate experimental se compară cu cele calculate după ecuaţia Gordon-Taylor [90] modificată de Jenckel [91]:

$$T_{g_{1,2}} = \frac{w_1\Delta\alpha_1 T_{g1} + w_2\Delta\alpha_2 T_{g2}}{w_1\Delta\alpha_1 + w_2\Delta\alpha_2} + \frac{w_1 w_2 \Delta k}{w_1\Delta\alpha_1 + w_2\Delta\alpha_2} \qquad \text{(IX.4)}$$

unde $T_{g_{1,2}}$ reprezintă temperatura de tranziţie a amestecului care conţine cei doi polimeri puri în fracţiuni de greutate w_1, respectiv, w_2 şi ale căror temperaturi de tranziţie sînt T_{g_1}, respectiv, T_{g_2}; α_s şi α_l — coeficienţi de dilatare termică în stare cristalină, respectiv, amorfă (lichidă), iar

$$\Delta\alpha_i = \alpha_{l,i} - \alpha_{s,i}$$

şi

$$\Delta k = \bar{K} - K$$

$\bar{K}$ şi K fiind parametri care ţin seama de variaţia volumului la amestecare, exprimaţi prin ecuaţiile:

$$\bar{V} = w_1\bar{V}_1 + w_2\bar{V}_2 + \bar{K}\, w_1 w_2$$

$$V = w_1 V_1 + w_2 V_2 + K w_1 w_2 \qquad \text{(IX.5)}$$

unde $\bar{V}$ şi V reprezintă volumele specifice ale amestecului în stare cristalină şi, respectiv, amorfă.

Pentru ilustrare în figura IX.7 se reprezintă comparativ variaţia temperaturii de tranziţie cu compoziţia pentru amestecul compatibil poli(vinilacetat)/poli(vinilnitrat).

Compatibilitatea sistemului menţionat reiese şi din figura IX. 8, abaterile negative ale coeficienţilor de dilatare termică sub şi deasupra temperaturii de tranziţie constituind o dovadă a interacţiunilor favorabile dintre grupele polare ale celor doi componenţi macromoleculari.

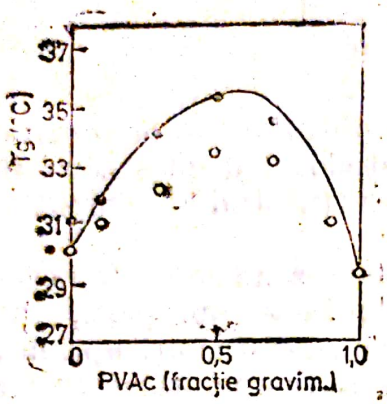


Fig. IX.7. — Variaţia temperaturii de tranziţie sticloasă cu compoziţia sistemului poliacetat de vinil/polinitrat de vinil. Curba (—) a fost trasată în conformitate cu ecuaţia Gordon-Taylor; curbele experimentale (●) şi (O) au fost obţinute prin determinări refractometrice şi, respectiv, dilatometrice.

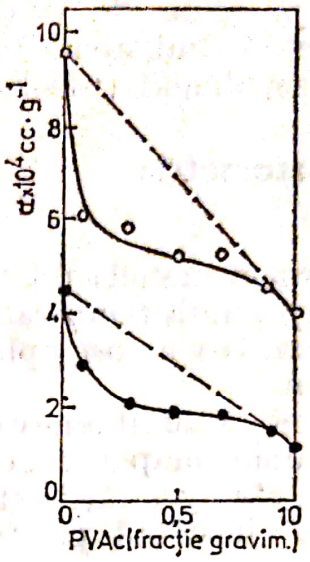


Fig. IX.8. — Variaţia coeficienţilor de dilatare termică cu compoziţia amestecului poliacetat de vinil/polinitrat de vinil (O — deasupra T_g; ● — sub T_g).

IX.6. Alte metode de investigaţie a proprietăţilor termice utilizate pentru studiul amestecurilor de polimeri

Studiul proprietăţilor mecano-dinamice oferă un mijloc deosebit de sensibil pentru cunoaşterea structurii bifazice a sistemelor polimere[92—96].

Astfel, poziţia maximului amortizării dinamice este determinată de raportul de amestecare a componenţilor şi oglindeşte gradul de omogenitate a sistemului, amestecurile de polimeri compatibili prezentînd un singur maxim de absorbţie. Amestecurile de polimeri incompatibili evidenţiază în schimb cele două maxime de absorbţie ale componenţilor puri, în timp ce la sistemele cu o compatibilitate limitată apare, adeseori, o apropiere a celor două maxime de dispersie.

Deplasarea maximului de absorbţie, asociat temperaturii de tranziţie, spre temperaturi mai ridicate indică o lipsă de mobilitate a catenelor componenţilor şi invers, micşorarea temperaturii de tranziţie este o dovadă pentru plastifierea sistemului.

Hammer [97] arată că în cazul amestecului binar PVC — copolimer etilenă-acetat de vinil se poate evidenţia un sistem monofazic atunci cînd conţinutul de acetat de vinil în copolimer este cuprins între 65 şi 70%. Pentru acest domeniu de compoziţie, variaţia temperaturii de tranziţie

sticloasă poate fi descrisă de ecuaţia lui Fox [98]:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g_1}} + \frac{W_2}{T_{g_2}} \qquad \text{(IX.6)}$$

în care T_{g_1} şi T_{g_2} reprezintă temperaturile de tranziţie corespunzătoare PVC şi copolimerului.

Ecuaţia lui Fox, formulată de fapt pentru copolimeri, este bazată pe proprietăţile aditive ale comonomerilor, iar extinderea aplicabilităţii ei la amestecurile de polimeri va fi valabilă pentru cazul cînd componenţii sînt compatibili sau cînd amestecurile sînt formate dintr-un polimer şi un plastifiant cu masă molară mică.

Spre deosebire de Hammer, Elmqwist şi Svanson [43], folosind metodele DSC şi RMN, identifică pentru acelaşi sistem două temperaturi de tranziţie, diferite de cele ale componenţilor individuali, şi admit formarea unui sistem bifazic cu compatibilitate parţială a componenţilor pentru 45% acetat de vinil.

Ranby [99, 100], pe de altă parte, pune în evidenţă incompatibilitatea sistemului pentru un conţinut de 45% acetat de vinil în copolimer, în timp ce copolimerii cu 65% acetat de vinil formează sisteme pseudocompatibile cu interacţiune maximă a componenţilor, pentru un raport de amestecare 50 : 50.

O primă încercare de valorificare cantitativă a măsurătorilor mecanodinamice aparţine lui Bohn, care efectuează calcule pentru stabilirea volumului şi structurii fazelor [101].

În cazul sistemelor bifazice, formate dintr-o fază dură cu modul de elasticitate mare şi o fază moale cu modul de elasticitate mai mic, se pot deosebi două situaţii limită, ideale, accesibile calculului: sau introducerea izotropă a unei faze disperse dure în faza moale continuă sau invers, formulîndu-se totodată teorii exacte [102, 103] verificate experimental [104].

Amestecurile deosebit de interesante pentru industria maselor plastice sînt aşa-numitele materiale antişoc, obţinute prin introducerea unei faze moi de cauciuc într-o fază dură de polimer. Pentru aceste amestecuri, metoda de calcul pleacă de la modelul propus de Takayanagi [105] care consideră că faza moale cu modulul de elasticitate E_m, este dispersată într-o fază continuă dură (matrice) cu modulul E_d.

Relaţiile deduse pentru evaluarea modulului amestecurilor se prezintă după cum urmează:

a) pentru fază moale anizotropă $\lambda \neq \varphi$

$$\frac{1}{E} = \frac{\varphi}{\lambda E_m + (1-\lambda) E_d} + \frac{1-\varphi}{E_d} \qquad \text{(IX.7)}$$

b) pentru fază moale izotropă: $\lambda = \varphi$; $\Phi_m = \lambda^2$

$$\frac{E_d}{E} = 1 + \frac{\left(1 - \frac{E_m}{E_d}\right)\Phi_m}{1 - \sqrt{\Phi_m}\left(1 - \frac{E_m}{E_d}\right)} \qquad \text{(IX.8)}$$

în care E reprezintă modulul amestecului care ia în considerare alături de termenul real — modulul de elasticitate Young, E' — și termenul imaginar — modulul de pierderi mecanice $E'' = E' d$ — care constituie mărimea cea mai accesibilă măsurătorilor mecano-dinamice, iar Φ_m fracțiunea volumetrică a fazei moi dispersate.

Semnificația mărimilor λ și φ rezultă din figura IX. 9.

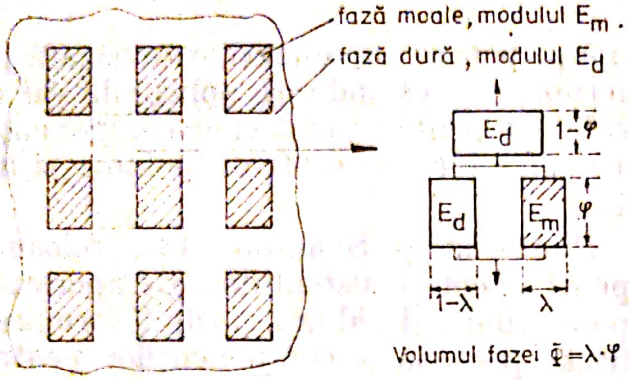


Fig. IX.9. — Model al unui sistem bifazic după Takayanagi.

Măsurătorile mecano-dinamice permit determinarea rapidă a modulului $E = E' + E'd$, iar în figura IX. 10 se prezintă în funcție de conținutul în fază dură, creșterea modulului fazei moi, exprimat prin raportul E/E_m, familia de curbe situate în partea inferioară, și respectiv micșorarea modulului fazei dure E/E_d la introducerea unei faze moi. Se observă că în primul caz rezultatele experimentale verifică teoria lui van der Poel [103], în timp ce în cel de-al doilea caz există o concordanță între toate modelele teoretice (Kerner, van der Poel și Takayanagi) și datele experimentale, atunci cînd raportul $E_d/E_m = 1\,000$.

Trebuie menționat că dependența modulelor ilustrate în figura IX.10 este valabilă doar pentru cazul distribuției izotrope a unei faze „dură

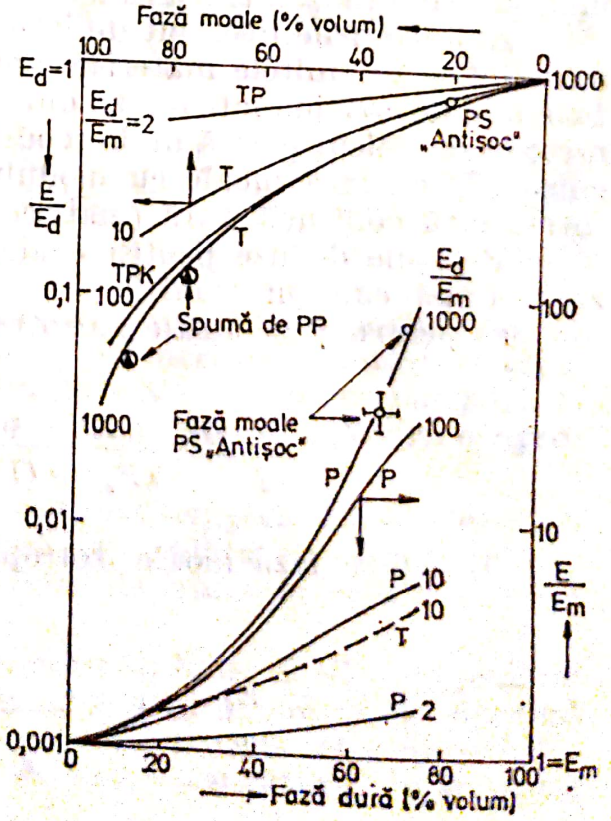


Fig. IX.10. — Dependența modulului de elasticitate E, a unui sistem bifazic, de volumul fazei disperse și de raportul modulelor celor două faze, respectiv E_m și E_d. T — modelul Takayanagi; P — modelul van der Poel; K — modelul Kerner.

în moale şi respectiv moale în dură" şi că sistemele ale căror valori nu se aşază pe nici una dintre curbele relatate prezintă o structură particulară anizotropă. Este cazul aşa-numitelor structuri „interlocking" sau „interpenetrating network" pentru care între cele două faze există un grad avansat de continuitate. Aceste structuri sînt formate din doi polimeri dispuşi sub formă de reţea şi se obţin prin sinteza polimerilor unul în prezenţa celuilalt, fiind asemănătoare cu ale copolimerilor grefaţi [105, 106].

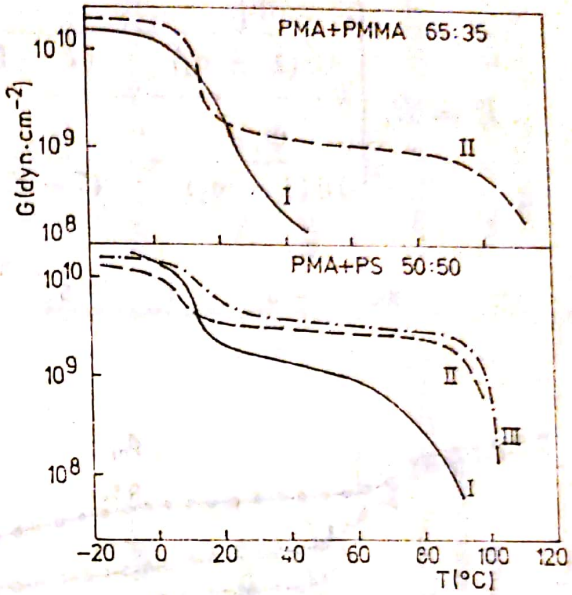


Fig. IX.11. — Variaţia cu temperatura a modulului de torsiune pentru amestecurile pe bază de PMA, PMMA şi PS în rapoartele gravimetrice menţionate. *I* — obţinute prin amestecarea dispersiilor apoase; *II* — după încălzirea dispersiilor la 120°; *III* — din soluţie benzenică.

Datorită diferenţelor mari dintre modulele fazei dure şi a celei moi, se poate pune în evidenţă pentru aceeaşi compoziţie o „inversie a fazelor", odată cu modificarea volumului fazelor, respectiv a procedeului de obţinere, iar în figura IX. 11 este ilustrată această influenţă a metodelor de preparare asupra comportării amestecurilor polimere, prin variaţia modulului de torsiune G în funcţie de temperatură [108].

Keskula şi Turley [109] au analizat „emulsia dublă" polistiren antişoc pe baza curbelor teoretice din figura IX. 10, izolînd şi măsurînd volumul fazei moi de „gel". Studii similare au fost efectuate şi de Bohn [110] pentru cauciucurile de tip ABS şi PVC „şoc", iar în figura IX. 12 se prezintă variaţia cu temperatura a modulului de elasticitate E' şi a factorului de pierderi mecanice d, pentru trei tipuri de produse ABS diferite.

Studiile experimentale efectuate au permis să se desprindă trei consecinţe importante pentru valorificarea măsurătorilor mecano-dinamice:

1) modificările de structură ale fazei moi pot fi apreciate din deplasarea maximului factorului de pierderi mecanice numai în cazul în care sistemele conţin cantităţi aproximativ egale de fază moale [111];

2) proprietăţile mecano-dinamice ale fazei moi disperse nu mai pot fi apreciate de la un anumit nivel, care este cu atît mai ridicat cu cît volumul fazei moi este mai mic;

3) relaţiile de transformare utilizate adesea în cazul sistemelor monofazice pentru compararea temperaturilor T_g „dinamică" (obţinută din măsurători mecano-dinamice la o anumită frecvenţă) şi T_g „statică" (evaluată prin dilatometrie şi DTA) nu pot fi aplicate în cazul sistemelor

bifazice. Temperatura de tranziţie sticloasă T_g „dinamică" depinde de volumul fazei moi şi pentru o valoare suficient de mică a acesteia poate coincide cu T_g „statică".

Dintre numeroasele teorii utilizate pentru evaluarea modulului amestecului de polimer, cea elaborată de Kerner [112] pare să fie cea mai des aplicată. Teoria a fost dezvoltată pentru sisteme bifazice în care faza dispersă este formată din particule sferice, oferind pentru evaluarea modulului amestecului relaţia :

$$E = E_1 \left[\frac{\dfrac{\Phi_1}{15(1-\sigma_1)} + \dfrac{\Phi_2 E_2}{(7-5\sigma_1)E_1 + (8-10\sigma_1)E_2}}{\dfrac{\Phi_1}{15(1-\sigma_1)} + \dfrac{\Phi_2 E_1}{(7-5\sigma_1)E_1 + (8-10\sigma_1)E_2}} \right] \qquad \text{(IX.9)}$$

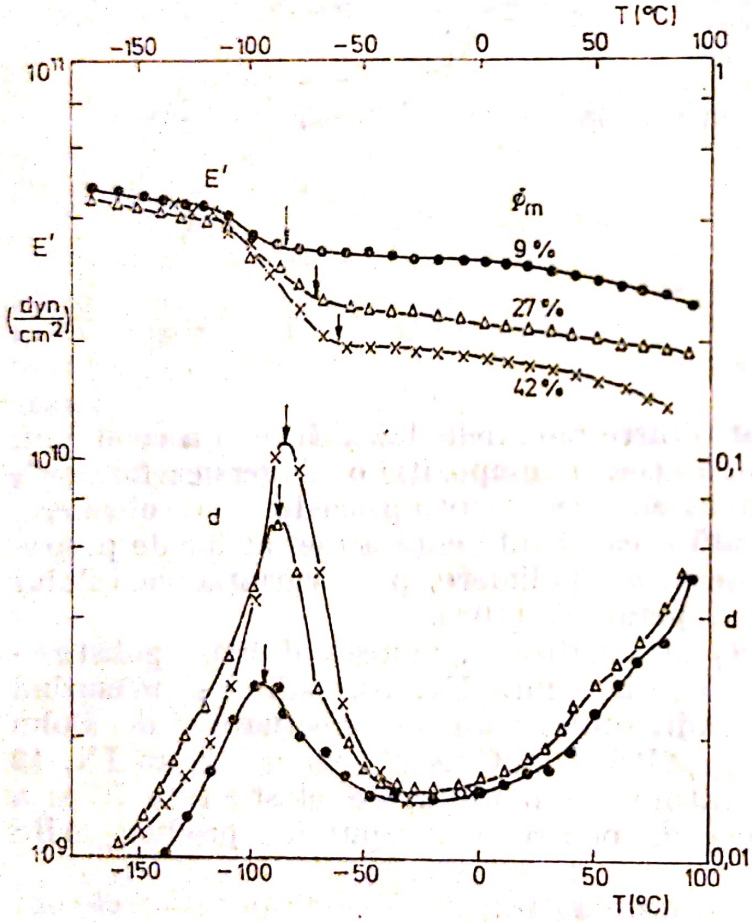


Fig. IX.12 — Variaţia modulului de elasticitate dinamic, E', şi a factorului de pierderi mecanice(d) cu temperatura pentru trei produse ABS cu conţinuturi diferite de fază moale Φ_m obţinute prin procedeul solvirii. Frecvenţa 16—10 Hz.

în care E, E_1 şi E_2 reprezintă modulele amestecului, matricei şi respectiv al fazei disperse, Φ_1 şi Φ_2 fracţiunile de volum ale matricei şi fazei disperse, iar σ_1 raportul Poisson al matricei. Această relaţie se simplifică pentru cazul cînd faza dispersă este un material rigid dispersat într-o fază continuă, cauciucoasă (de exemplu cauciuc cu umplutură de negru de fum), adică atunci cînd $E_1 \ll E_2$,

$$E = E_1 \left[1 + \frac{15(1-\sigma_1)\Phi_2}{2(4-5\sigma_1)\Phi_1} \right] \qquad \text{(IX.10)}$$

TABELUL IX.3

Component I	Component II	Comp. I (% gravimetric)	Metoda de preparare a amestecului	Metoda de studiu	Bibliografie
1	2	3	4	5	6
A. AMESTECURI COMPATIBILE					
a. Amestecuri cu PVC					
PVC	CP(B—AN) (30 %AN)	90—20	Evaporarea solventului comun, topitură	Proprietăţi mecano-dinamice	[105, 125,126, 127, 138]
	CP(B—AN) (27 %AN)	0 ; 17 ; 34	—	Proprietăţi dielectrice	[29, 105, 127, 128]
	CP(B—AN) (38 %AN)	0—100	—	Proprietăţi mecano-dinamice	[29, 134, 105, 127, 138]
	CP(B—AN) (40 %AN)	⩾ 80	—	Proprietăţi fizico-mecanice	[29, 105, 129, 130]
	CP(B—AN) conţinut variabil AN	$\frac{\text{unit. nitril}}{\text{u. butadienică}} = \frac{1}{2}$	Pe valţuri	Proprietăţi dielectrice	[131, 132]
	CP(B—AN) (30 şi 40 %AN)	100 părţi PVC şi 0—50 CP	Topitură	Proprietăţi mecano-dinamice, microscopie	[30, 105, 127, 128]
	CP(B—AN) (18, 26, 40 %AN)	20—80	Pe valţuri	RMN în intervalul de temperatură —50 şi +100 °C	[39]
	CP(VC—VAc)	60	Evaporarea solventului comun, topitură	Proprietăţi dielectrice	[133, 134]
	CP(E—VAc—SO_2) compoziţie molară 72,7 : 18,5 : 8,8	⩾ 50	Topitură	DSC, microscopie contrast fază, raze X	[136]
	Polietilen adipat		Evaporarea solventului comun	Determinarea cristalinităţii	[135]

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul IX.3 (continuare)

1	2	3	4	5	6
	PE clorurată	75—90	Pe valţuri; precipitare din soluţia comună	Proprietăţi dielectrice	[133]
	CP butadienă/clorură viniliden		Amestecare mecanică, topitură, evaporarea solventului comun	Proprietăţi dielectrice	[137]
PVC sau PVC clorurat	PE sulfoclorurată	70	Idem	Proprietăţi dielectrice	[133]
PVC	PE clorurată				
	CP statistic politetrametilen eter glicol tereftalat şi tetrametilen tereftalat	75	Topitură	Pierderi dielectrice şi proprietăţi mecano-dinamice, termomecanice, calorimetrie	[139]
	Poli-ε-caprolactamă	⩾ 50	Idem	Proprietăţi mecano-dinamice	[140, 141]
			b. *Amestecuri cu PS*		
PS	Polivinil metil-eter	20—75	Evaporarea solventului comun	DSC (T_g), dilatometrie, RMN	[142, 143]
	CP (B—S) (75/25)	⩽ 40	Topitură	Proprietăţi mecano-dinamice	[125, 126]
	PαMS	44—50	Copolimer bloc	Idem, analiză termogravimetrică	[144]
	CP(S/αMS)	—	—	Curbe amortizare, calorimetrie, IR	[145]
	Poli(2,6 — dimetilfenilen oxid	25—75	Topitură	DSC, proprietăţi mecano-dinamice	[20, 21, 29, 31]
CP. statistic (S—p—clor—S)	PPO şi poli 2,6-dimetil — 1,4-fenilen oxid	Comp. I, fracţia molară S ⩾ 0,347	Topitură	DSC, analiză termooptică	[36]

Scanned with OKEN Scanner

1	2	3	4	5	6
		c. *Alte amestecuri*			
PE— presiune înaltă	PTFE	—	Amestecare mecanică	DTA	[146]
PB cis-1,4	CP(B—S) (75/25)	20—80	Evaporarea solventului comun, topitură	Microscopie în contrast de fază, proprietăţi mecano-dinamice, DTA, dilatometrie	[147]
PB emulsie	Idem	Idem	Idem	Idem	[147 a]
PB circa 30 % *cis*	Idem	Idem	Idem	Idem	[89, 148]
PB	CP(B—S) (30—40 %St)	25—75	Pe valţuri	Proprietăţi mecano-dinamice, microscopie	[149 a]
	Cauciuc natural	25—75	Topitură	Proprietăţi mecano-dinamice	[105, 150 b]
		cca. 50	Copolimer bloc		[147c,150a,155]
		0—100	Topitură		[150 b]
	Policloropren	—	Amestecare mecanică	Propr. fizico-mec.,termice	[151, 152]
	Cauciuc natural	10—90	Pe valţuri	Radio-termoluminescenţă	[153]
CP(S—AN) (79,4/20,6)	CP(S—AN) (76/24)	50	Topitură	Microscopie	[154]
CP(B—S) (75/25)	Cauciuc natural	50	Topitură Vulcanizare	Proprietăţi mecano-dinamice, electrice, RMN	[89, 155, 156]
CP(B—AN) (82/18)	CP(B—AN) (60/40)	0—100	Topitură	Proprietăţi mecano-dinamice	[150 b, 155]
CP(S—AN) (80/20)	CP(B—AN) (65/35)	70—100	Topitură	Idem	[126, 127]
Policloropren	CP(B—AN)	—	Idem	Idem	[155]
PB(3% stereoreg.)	PB(40—60 % stereoreg.)	10—90	Amestecare pe valţuri	Radio-termoluminescenţă	[150, 153]

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul IX.3 (continuare)

1	2	3	4	5	6
Poliizopren	PB şi PS	10—90	Copolimer bloc, amestec	Proprietăţi mecano-dinamice, radio-termo-luminescenţă	[153, 155]
Cauciuc metil-vinil-piridinic	CP(B—S) (30% S)	25—27	Pe valţuri	Proprietăţi mecano-dinamice, dielectrice, RMN	[157]
CP(B—AN) (60/40)	Butirat de acetilceluloză	<20—90<	Topitură	Proprietăţi mecano-dinamice	[158]
CP(B—S) carboxilat	CP(B-metil vinilpiridină)	25—75	—	Proprietăţi dielectrice	[122]
PB	CP(S-acrilat de butil)	40	—	Pr. mecano-dinamice	[159]
Cauciuc natural	CP(S—B)	0—100	Amestecare pe valţuri	Idem	[147]
PVAc	PMA	50	Evaporarea solventului comun, topitură	Idem	[108, 164, 166]
Polifluorură de viniliden	PMMA PEMA	0—100	Idem	DTA, DSC, proprietăţi termomecanice, calorimetrie	[160—163]
Poliacrilat de izopropil	Polimetacrilat de izopropil	0—100	Evaporarea solventului comun	Dilatometrie	[164]
Polimetacrilat de metil	Poliacrilat de etil	21	Copolimer grefat	Proprietăţi mecano-dinamice	[108]
PMMA (izotactic)	PMMA (sindiotactic)	0—100	Evaporarea solventului comun	Dilatometrie	[164, 165]
PVAc	CP(VC—VAc) (90/10)	40—50	Topitură	Proprietăţi mecano-dinamice şi dielectrice	[135]
Acid poliacrilic	Policaprolactonă	0—100	Amestecare mecanică	Stabilitate la încălzire şi cristalinitate	[164]
CP(VC—VAc)	CP(B—AN) Poliester uretan Polieter uretan	—	Evaporarea solventului comun	Aspectul filmelor	[164b]

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul IX.3 (continuare)

1	2	3	4	5	6
Policarbonat	PMMA ABS	0—100	Extrudere	Proprietăţi reologice, termomecanice	[169]
PP	PVAc	20 ; 80	—	Stabilitate termică	[202, 204]
		B. AMESTECURI INCOMPATIBILE			
		a. *Amestecuri cu PVC*			
PVC	CP(B—AN) (8 %AN)	—	—	Proprietăţi fizico-mecanice	[165]
	CP(B—AN) (18 %AN)	⩾80	—	Idem	[127, 130 e]
	CP(B—AN)	—	Polimerizare	Idem	[166]
	CP(B—AN) (26 %AN)	25—75	Pe valţuri	Proprietăţi dielectrice	[157]
	CP(B—AN) (32 %AN)	30	Pe valţuri	Proprietăţi mecano-dinamice, DTA	[125, 166 c]
	Policloropren	—	—	Proprietăţi dielectrice	[167]
	Derivaţi celulozici	—	Evaporarea solventului comun	Stabilitate termică	[168]
	CP(B—S) (75/25)	40—80	Amestecarea mecanică, topitură	Proprietăţi mecano-dinamice, dielectrice	[126, 134]
	PS	50	Topitură	Aspectul filmului	[3, 175, 170]
	P α MS	60—40	Amestec	Degradare izotermă la 270°C în atmosferă de azot	[171]
	PS	80—20	CP grefat		
	PMMA	80—20	CP grefat		
	CP(etilenă-propilenă clorurată)	—	—	Proprietăţi mecano-dinamice	[172]

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul IX.3 (continuare)

1	2	3	4	5	6
			b. *Amestecuri cu PS*		
PS	CP(B—AN) (75/25)	20—80	Topitură	Proprietăţi mecano-dinamice	[105, 126]
PS izotactic	PS atactic	—	—	—	[105, 176]
PS	PMMA	30—47	—	Indicele de refracţie-temperatură	[144, 173]
	CP(B—S) (60—75/40—25)	40	Topitură, CP grefat	Proprietăţi mecano-dinamice	[125, 134, 174, 175]
	PB	>75	Topitură, CP grefat, CP statistic, CP bloc	Proprietăţi mecano-dinamice, microscopie	[126, 174]
	PαMS	~50	Precipitare, evaporarea solventului comun, CP statistic	Proprietăţi mecano-dinamice, analiză termogravimetrică	[144]
	CP(S—B)+(PB)	85	Amestecare mecanică, evaporare solvent comun	Proprietăţi mecano-dinamice	[175 e, 175 f]
	PEO	—	Amestec şi CP bloc	Idem	[144]
	PVOH	—	CP grefat	Proprietăţi termo-mecanice	[176]
	PAN	—	CP bloc sau grefat	Idem	[177]
	Politetrafluor-etilenă	—	CP grefat	Idem	[176, 177]
	Poliacrilaţi	—	—	Proprietăţi mecano-dinamice	[166]
	PEO	50 ; 21	Topitură, CP bloc, evaporarea solventului comun	Aspectul filmelor	[120, 144]
			c. *Alte amestecuri*		
PE	PIB	20—80	Evaporarea solventului comun	—	[179]

Tabelul IX.3 (continuare)

1	2	3	4	5	6
PE	PP	10—90	Evaporarea solventului comun	Proprietăţi termomecanice, mecano-dinamice	[180]
	PVAc	70	Topitură, CP grefat	—	[181]
PE liniară	PE ramificată	5—50	Topitură, evaporarea solventului comun, amestecare pe valţuri	DSC	[182, 183]
PE presiune joasă	PE presiune înaltă	—	Evaporarea solventului comun	DTA, indici fizico-mecanici	[184, 185]
PE	CP(VC-clorură de vinilideu)	—	Idem	Proprietăţi fizico-mecanice	[186]
	Poliamide	—	Amestecare pe valţuri	Proprietăţi termo-mecanice	[187]
PP	PIB	25—75	Precipitare	Idem	[188]
PP amorfă	PP cristalină				
PB sau *cis*-1,4-PB	Cauciuc natural, CP (B—S), poliizopren	20—80	Idem	Proprietăţi dielectrice, calorimetrie, DTA, dilatometrie	[147 a—c, 153, 189]
PB	CP(E—P) cauciuc butadienic	3—97	Amestecare pe valţuri	Radio-termoluminescenţă, propr. mecano-dinamice	[153, 155]
PB	CP(B—AN) (18 şi 40% AN)	3—97	Idem	Radio-termoluminescenţă, proprietăţi dielectrice	[122, 153, 166]
Cauciuc butadienic	PE presiune înaltă	—	—	Proprietăţi fizico-mecanice	[190, 191]
Cauciuc butadienic	Cauciuc natural	80	—	Proprietăţi dielectrice	[192, 193]
Cauciuc natural	CP(B—AN) (40% AN)	3—97	Topitură, amestecare pe valţuri	Variaţia volumului specific cu temperatura, radio-termoluminescenţă	[150, 153]

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul IX.3 (continuare)

1	2	3	4	5	6
Cauciuc butadienic sau CP(B—S) (5/95 ; 10/90)	PS	—	—	Proprietăţi fizico-mecanice	[194]
Cauciuc natural	Cauciuc butadienic	50	Amestecare pe valţuri	Proprietăţi dielectrice	[147]
Cauciuc natural	PMMA	30 ; 50	CP bloc, amestecare pe valţuri	Proprietăţi mecano-dinamice, microscopie	[195]
PB masă molară ridicată	CP tribloc (S—B—S)	20 ; 40	Evaporarea solventului comun	Idem	[196]
PB masă molară joasă	Idem	Idem	Idem	Idem	[196]
CP(S—AN)	CP(E—P) sau CP(E—VAc) (55E/45VAc)	92	Idem	Idem	[196]
CP(B—S) (30 %S)	CP(B—AN) (26 şi 40 %AN)	20—80	Amestecarea mecanică, extrudere	Proprietăţi mecano-dinamice, dielectrice, RMN	[155]
Amestecuri de poliuretani				DSC, propr. dielectrice	]197]
cis-1,4-Poliizopren	PVC	0—100	Pe valţuri	Proprietăţi dielectrice, fizico-mecanice şi termice	[198]
Cauciuc natural	CP(B—AN) (18 % AN)	30	Amestecare mecanică	Proprietăţi mecano-dinamice, dielectrice, RMN	[155]
	CP(B—S) (10/90)	—	Idem	Proprietăţi mecano-dinamice, dielectrice	[147a, 199]
	PMMA	70 ; 77	Idem	Idem	[199]
	PS	I/II = 100:23	Idem	Idem	[199]
	PE	25	Idem	Idem	[199]
CP(B—S)	Cauciuc butadienic	—	—	Proprietăţi mecano-dinamice	[200]

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul IX. 3 (continuare)

1	2	3	4	5	6
Răşină fenolică	CP(B—AN)	—	—	Idem	[200]
Poliamidă	Acid poliamidic	25—75	Evaporarea solventului comun	Stabilitate termică, măsurători termomecanice	[201]
PMMA	PMA	25—50	Idem, topitură, CP grefat	Măsurători mecano-dinamice	[108]
PEA	PBMA	50	Idem	Idem	[108]
PAN	PVC	40—95	Evaporarea solventului comun	DTA	[203]
PAN	PVOH	90	Idem	Idem	[203]
PAN	Triacetil-celuloză	10 ; 40	Idem	Idem	[203]
PMMA	PVAc	—	Evaporarea solventului comun, uscare prin îngheţare	Proprietăţi mecano-dinamice, dilatometrie	[143 e, 173, 205]
PMMA	PVAc	80	Amestecare pe valţuri	Proprietăţi mecano-dinamice, DSC	[173, 206]
Polifluorură de vinil	Polifluorură de viniliden	0—100	Evaporarea solventului comun	DTA	[207]
PMMA	PVC	2—95	Precipitare din soluţie comună	DTA, microscopie, proprietăţi termomecanice	[32]
PMMA	PVC	<90>	Pe valţuri	DTA, termogravimetrie	[208]
PMA	PS	20 ; 50	Evaporarea solventului comun, CP grefat, topitură	Variaţia indicelui de refracţie cu temperatura	[108, 173]

Scanned with OKEN Scanner

şi pentru cazul cînd matricea este mult mai rigidă decît agentul de umplere, $E_2 \ll E_1$ (materialele plastice rezistente la şoc):

$$E = E_1 \left[\frac{1}{1 + \frac{15\,(1 - \sigma_1)\,\Phi_2}{(7 - 5\,\sigma_1)\Phi_1}} \right] \qquad \text{(IX.11)}$$

Studiul indicilor fizico-mecanici permite punerea în evidenţă a relaţiilor de compatibilitate — incompatibilitate din aliajele macromoleculare şi mai ales a caracteristicilor lor morfologice.

Rezultatele experimentale au condus la concluzia generală că materialul care constituie faza continuă are un efect important asupra proprietăţilor mecanice ale amestecului şi că faza dispersă este formată din componentul cu densitate de energie coezivă mai mare [113—115].

În general, componentul prezent în concentraţie mai mică (20—25% în volume) formează faza dispersă, iar cel prezent într-o concentraţie mai mare, de 75—80%, faza continuă [3, 116].

Pe de altă parte însă, studii privind corelaţia reologie-morfologia amestecurilor de polimeri au scos în evidenţă tendinţa polimerului cu viscozitatea mai mică de a forma faza continuă şi de a „încapsula" componentul cu viscozitate mai mare [117] putînd să apară proprietăţi fizico-mecanice superioare chiar şi în cazul sistemelor incompatibile [118—120].

Pe lîngă proprietăţile fizico-mecanice, pentru studiul amestecurilor de polimeri au fost utilizate şi măsurători de proprietăţi dielectrice care de asemenea oferă informaţii preţioase asupra structurii polimerilor [121—123].

Dependenţa de temperatură a constantei dielectrice sau a coeficientului de pierderi dielectrice, în cazul amestecurilor conduce la diagrame a căror alură depinde de mişcările moleculare ale catenelor, putîndu-se astfel evidenţia temperaturile de tranziţie corespunzătoare.

După Feldman şi Rusu [60, 124] abaterile de la aditivitate pentru valorile maxime tg δ, indică rolul de plastifiant macromolecular, care favorizează mişcarea dipolilor în sistem. Această comportare este caracteristică polimerilor compatibili, afirmaţie ce se bazează pe compararea datelor de măsurători ale proprietăţilor dielectrice cu rezultatele măsurătorilor fizico-mecanice.

În încheiere, în tabelul IX. 3 se sistematizează unele din rezultatele obţinute prin aplicarea metodelor termice de analiză pentru caracterizarea diferitelor perechi de polimeri.

BIBLIOGRAFIE

1. S. L. Rosen, *Polym. Eng. Sci.*, **7**, 155 (1967).
2. D. J. Bueckley, „Transactions of New York Academy of Science", sec. II., **29**, 735, (1967).
3. L. Bohn, *Kolloid Z.*, **213**, 55 (1966); *Rubber Chem. Technol.*, **41**, 495 (1968).
4. E. M. Fettes, W. N. Maclay, *Appl. Polym. Symposia*, **7**, 3 (1968).

Scanned with OKEN Scanner

5. D. Feldman, M. Rusu, *Materiale Plastice*, **6**, 8 (1969); **7**, 106 (1970).
6. C. Vasile, N. Asandei, *St. cerc. chim.* (Bucureşti), **16**, 849 (1968).
7. S. Krause, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **C 7**, 251 (1972).
8. P.J. Corish, B.D. W. Powell, *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 481 (1974).
9. J.R. Dunn, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 978 (1976).
10. T.S. Sadîkov, *Himiceskie Volokna*, **3**, 25 (1968).
11. V.E. Gul', A. Penskaya, N.V. Kuleznev, *Kolloid., J.*, **27**, 341 (1965).
12. N.V. Mihailov, *Visokomol. Soedn.*, **A-13**, 395 (1971).
13. A. Dobry, F. Boyer-Kawenoki, *J. Polym. Sci.*, **2**, 90 (1947).
14. P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell, University Press, 1953, p. 555.
15. A.J. Yu, Adv. Chem. Ser., 1971, 99 (Multicomponent Polymer Systems) 2—14.
16. E. Helfand, *Polym. Prepr.*, **15**, 276 (1974); *J. Chem. Phys.*, **62**, 999 (1975).
17. J.A. Battaerd, *J. Polym. Sci., Symposium*, **49**, 149 (1975).
18. Yu. S. Lipatov, *Visokomol. Soedn.*, **A-12**, 2358 (1975).
19. R. Stoelting, F.E. Karasz, W. J. MacKnight, *J. Polym. Eng. Sci.*, **10**, 133 (1970).
20. A. R. Schultz, B.M. Gendron, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 461 (1972).
21. Jr. W.M. Prest, R.S. Porter, *J. Polym., Sci.*, **A-2-10**, 1639 (1972).
22. W.J. MacKnight, J. Stoelting, F.E. Karasz, *Adv. Chem. Ser.*, **99**, 29 (1971).
23. B. Ke, *J. Polym. Sci.*, **42**, 15 (1960).
24. B. Ke, A. W. Sisko, *J. Polym. Sci.*, **50**, 87 (1961).
25. B.H. Clampitt, *Anal. Chem.*, **35**, 577 (1963).
26. Yu. G. Oganesov şi colab. *Visokomol. Soedn.*, **A-11**, 896 (1969).
27. Yu. G. Oganesov, V. N. Kuleznev, S.S. Voyutskii, *Visokomol. Soedn.*, **B-12**, 691 (1970).
28. V.N. Kuleznev, V. A. Dogadkin, *Kolloid. Zh.*, **24**, 632 (1962).
29. G.A. Zakrzewski, *Polymer*, **14**, 347 (1973).
30. M. Matsuo, C. Nozaki, I. Jyo, *Polym. Eng. Sci.*, **9**, 197 (1969).
31. Young J. Shur, Bengt Rånby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2143 (1975).
32. I.N. Razinskaya şi colab., *Visokomol. Soedn.*, **A-14**, 968 (1972).
33. A.E. Kulikova şi colab., *Visokomol. Soedn.*, **B-16**, 140 (1974).
34. C. Vasile, I.A. Schneider, *Europ. Polym.*, J., **10**, 381 (1974).
35. D. Klempner, *J. Polym. Sci.*, **B-8**, 525 (1970).
36. A.R. Shultz, B.M. Bach, *Macromolecules*, **7**, 902 (1974).
37. B. Stafford, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 729 (1965).
38. B. Ke, "Encyclopedia Polym. Sci., and Technol", Interscience Publishers, New York, 1966 vol. 5, p. 37.
39. A.B. Aivazov şi colab., *Visokomol. Soedn.*, **B-12**, 10 (1970).
40. R.M. Ikeda, M.L. Wallach, R. J. Angelo, *Polym. Preprints*, **10**, 1466 (1966).
41. D. Reichenbach, *Kaut. Gummi Kunstst.*, **24**, 387 (1971).
42. J.F. Kenney, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 123 (1976).
43. C. Elmqwist. S.E. Svanson, *Kolloid-Z.Z.Polymere*, **253**, 327 (1975); *Europ. Polym. J.*, **11**, 789 (1975); *Europ. Polym. J.*, **12**, 559 (1976).
44. J.W. Schurer, A. de Boer, G. Challa, *Polymer*, **16**, 201 (1975).
45. H. Takodoro, I. Chatani, H. Kusanagi, M. Yokoyama, *Macromolecules*, **3**, 441 (1970).
46. F.E. Karasz, H.E. Bair J. M. O'Reilly, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2657 (1965).
47. H.E. Bair, *Analytical Calorimetry*, **2**, 51 (1970).
48. H.E. Bair, *Polymer Eng. Sci.*, **7**, 247 (1970).
49. B.D. Gesner, *J. Polym. Sci.*, **A-3**, 3825 (1965).
50. G. Henkel, H. Schindlbauer, *Makromol. Chem.*, **178**, 2049 (1977).
51. C. Vasile, S. Ioan, N. Asandei, I.A. Schneider, *Angew. Makromol. Chem.*, **6**, 24 (1969).

Scanned with OKEN Scanner

199. R. Eker, *Kaut. Gummi Kunstst.*, **9**, 153 (1956); *Rubber Chem. Technol.*, **30**, 200 (1957).
200. S. Nohara, *Kobunshi Kagaku*, **12**, 47 (1955).
201. R. G. Fedorova, G. I. Kudryavtsev, U. V. Yashkova, *Visokomol. Soedn.*, **B-18**, 818 (1976).
202. J. Pavlinih, N. Ya. Kaloforov, *Europ. Polym. J.*, **7**, 1445 (1971).
203. B. Kh. Ubaidullaev, A. A. Geller, B. E. Geller, *Visokomol. Soedn.*, **B-11**, 382 (1972).
204. N. Ya Kaloforov, *Visokomol. Soedn.*, **A-14** 1752 (1972).
205. S. Ichihara, T. Hata, *Chem. High Polymers, Japan*, **26**, 249 (1969).
206. B. Schneier, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1987, 1999 (1974).
207. M. P. Zverev, R. A. Bychkov, A. A. Konkin, *Visokomol. Soedn.*, **B-11**, 438 (1969).
208. A. E. Kulikova şi colab., *Visokomol. Soedn.*, **B-16**, 140 (1974).

Scanned with OKEN Scanner

Cornelia Vasile, Elena-Maria Călugăru, A. Stoleriu, Mihaela Şabliovschi şi Elena Mihai, **Comportarea termică a polimerilor (The thermal behaviour of polymers)**, Editura Academiei Republicii Socialiste România, Bucureşti, 1980, 334 p.

Summary

The authors try to give a comprehensive image of the area of investigation into the thermal properties of polymers pinpointing on the methods used by the authors themselves.

In the introductory chapter, the general thermal behaviour of polymers is analysed, proceeding from the description of the morphology of polymers and continuing with a phenomenological presentation of the different transitions which may occur in polymeric materials, together with some remarks on thermal stability and working temperature.

Following the ICTA indications, the second chapter deals with the nomenclature and definitions of thermal analysis methods.

Although ordinary calorimetry is not usually regarded among the thermal analysis methods, some aspects of the specific heat of polymers are nevertheless being considered in the third chapter.

The next three chapters deal with the most important methods of thermal analysis, enlarging upon ordinary techniques and their equipment, e.g. DTA, DSC, thermogravimetry, EGA, EGD, and multiple techniques, with emphasis on both the advantages of various methods, standardization and the different factors which may affect measurement precission and reproducibility. Known data concerning polymer characterization by the thermal analysis methods described are reported. Besides T_g and T_t values, thermal degradation data and polymers and copolymers postulated degradation mechanisms are also tabulated. The techniques and some outstanding results obtained by thermodilatometry, thermooptic, thermoelectric and thermomechanic methods are discussed.

The seventh chapter presents gas chromatography of polymers as one of the latest methods, which may be used to evidence transitions in polymers. Developed by Guillet as the "metod of molecular probes" or "inverse gas chromatography", the method has gained ground during the past few years proving to be one of the most efficient techniques of polymer transition measurements. The equipment and working conditions, together with some characteristic results for polymers, copolymers and polymer mixtures, are exhaustively dealt with.

Scanned with OKEN Scanner

20012356 11863

The eighth chapter synthesizes and discusses critically the methods recommended for the kinetic estimation of the data obtained by thermal investigation methods. However, the complexity of polymer degradation processes seems to cause much more difficulties than generally expected. Therefore some useful criteria for data selection and correct kinetic computations are also included.

The last chapter shows that thermal analysis methods may also be used to evidence interactions and mutual dissolution in polymer mixtures. Because of the size of macromolecules such interactions may determine only the occurrance of fine dispersions in such mixtures, the degree of dispersion being considered as a measure of polymer "compatibility".

Scanned with OKEN Scanner

Redactor: ing. HENRIETTA TURCU
Tehnoredactor: MELUȘ TUREAC

Bun de tipar 20. XI. 1980. Format 16/70×100. Coli de tipar 21. C.Z. pentru biblioteci mari: 541.64: 541.11 541.11:541.64 541.64: 543.226. C.Z. pentru biblioteci mici: 541.64.

c. 545 I.P. Informația,
str. Brezoianu nr. 23—25,
București

Scanned with OKEN Scanner

60 754635

„Comportarea termică a polimerilor" prezintă o privire de ansamblu asupra metodelor termic-dinamice (DTA, DSC, TG, EGA, EGD, cromatografie gazoasă pe polimeri, cu excepția pirolizei cromatografice), dezvoltate și extinse mai ales în ultimele două decenii și utilizate pe scară tot mai largă în cercetare și în industrie pentru caracterizarea termică a materialelor plastice.

Se oferă cititorilor un material bogat care contribuie la o mai bună înțelegere a fenomenelor și transformărilor care intervin în polimeri sub acțiunea căldurii. Se face mai întîi o prezentare a structurii și suprastructurii stării macromoleculare și, legat de aceasta, a diferitelor tipuri de stări de agregare, stări fizice și tranziții întîlnite la polimeri. Se discută stabilitatea termică și factorii care determină rezistența termică a materialelor plastice. Descrierea metodelor începe cu calorimetria, calorimetria diferențială, analiza termică diferențială, continuă cu metodele termogravimetrică, termogravimetrică derivată și de analiză și de detectare a gazelor degajate, pentru a încheia cu prezentarea metodelor termoelectrice, termooptice și termomecanice. Prin discutarea influenței factorilor structurali și morfologici asupra caracteristicilor termice se relevă posibilitățile de îmbunătățire a acestor parametri pentru creșterea calității produselor. Se accentuează, de asemenea, aspectele legate de aplicarea practică a metodelor de investigație, a proprietăților termice, descrise detaliat, de dificultățile de standardizare și interpretare care în multe cazuri ar putea deveni responsabile pentru concluzii eronate. Se acordă o atenție deosebită problemei caracterizării compatibilității în „aliajele polimere" reale, un domeniu de primă importanță pentru industrie.

În situația mondială actuală penuria de petrol impune pretenții tot mai mari în privința proprietăților și caracteristicilor materialelor plastice, mărimi în strînsă legătură cu structura și comportarea lor termică. În acest context, acordarea unei atenții sporite metodelor de caracterizare termică, descrise pe larg în această lucrare, devine imperios necesară.

Se adresează cercetătorilor, chimiștilor, inginerilor chimiști, cadrelor didactice și studenților facultăților de profil chimic întrucît oferă un bogat material care constituie o bază pentru însușirea tehnicilor experimentale necesare în controlul sintezei, prelucrării și stabilității în timp a polimerilor și totodată pentru înțelegerea aspectelor teoretice privind comportarea substanțelor macromoleculare sub acțiunea temperaturii.

Lei 22,50

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

Scanned with OKEN Scanner